BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. BERTRAND, E. BLAISE, H. COPAUX, A. DAMIENS,
J. DUCLAUX, A. LEPAPE.

RÉDACTEURS :

MM. E. AUBEL, V. AUGER, J. BARBAUDY, A. BLANCHETIÈRE,
L. BOURGEOIS, H. CARDOT, P. CARRÉ, E. CATTELAIN, H. COUSIN,
E. DARMOIS, R. FABRE, A. LEPAPE, MARCH, C. MARIE,
M[lle] M. MARQUIS, MM. ORÉKHOFF, R. PERRIN, F. REVERDIN,
R. SCHMUTZ, M. SOMMELET, V. THOMAS, E. VINCENT.
A. WAHL, R. WURMSER.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS

ANNÉE 1930

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XLVII

1[re] partie.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6°)

MASSON ET C[ie], DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120. boulevard Saint-Germain (6°)

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	> <
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc
Eau de cristallisation	2 Aq.
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	Rt
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool.
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	Transf.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

LES SOLUTIONS NON AQUEUSES
ET LA CONDUCTIBILITÉ
DES SELS BINAIRES TYPIQUES

Conférence faite devant la Société chimique de France le 28 mai 1929.

Par M. Paul WALDEN,

Professeur à l'Université de Rostock.

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs,

J'ai été très touché du grand honneur que m'a fait — grâce à la bienveillance du Président antérieur, M. G. Urbain — la Société Chimique de France, en m'invitant à faire une conférence sur l'un des sujets de chimie auxquels j'ai apporté quelques contributions. J'ai choisi comme sujet, les solutions non aqueuses et la conductibilité des sels, parce que, en consultant les Cours de Chimie-physique, j'ai constaté que les uns omettent délibérément ces problèmes et que les autres les traitent en deux ou trois lignes. Ainsi, permettez-moi de traiter d'une matière qui semble être une « quantité négligeable ».

L'*eau*, comme dissolvant, a joué un rôle prédominant dans le développement historique de nos connaissances chimiques. L'eau était le dissolvant primaire et resta longtemps le dissolvant par excellence. C'est au commencement du XIXe siècle que H. Davy énonça la proposition suivante : « On ne connaît aucun liquide, à l'exception de ceux qui contiennent de l'*eau* qui puisse servir de communication entre les métaux ou le métal de la batterie voltaïque [H. Davy, *Eléments de Philosophie chimique*, trad. par J. B. van Mons, vol. I, p. 242 (Paris, 1813)].

C'est à la fin de ce même XIXe siècle (1895) que H. Armstrong

écrivait : « *L'eau* occupe une situation tout à fait privilégiée parmi les dissolvants parce qu'elle donne des solutions qui peuvent être soumises à l'électrolyse ». Enfin, au commencement du xxe siècle, une autorité électrochimique, H. Jahn, professa, dans son Cours d'électrochimie : « Il est d'ancienne expérience que les sels qui sont bons conducteurs en solution aqueuse, perdent à peu près complètement leur conductibilité quand ils sont dissous dans l'alcool » [H. Jahn, *Grundriss der Elektrochemie*, p. 127 (Vienne, 1905)].

La conséquence d'une telle mentalité scientifique, c'est que toutes les grandes théories et les recherches fondamentales sur *l'état électrochimique* des corps dissous ont été faites pour les *solutions aqueuses*. Citons les théories de Grotthus, Clausius, Arrhénius et de leurs successeurs modernes, Bjerrum, Debye et Hückel; citons aussi les lois de Faraday sur l'électrolyse, les recherches de Hittorf sur le transport des ions et celles de F. Kohlrausch sur la conductibilité des solutions aqueuses. Finalement, les solutions non aqueuses devenaient peu à peu une sorte de « continent obscur », mal connu et, en général, délaissées par les auteurs des Cours de Chimie; et elle n'est malheureusement que trop vraie, la phrase qu'écrit Ch. Moureu dans son excellent livre : « En dehors de l'eau, d'autres solvants, très divers, ont aussi des propriétés ionisantes; citons le gaz sulfureux liquéfié, le gaz ammoniac liquéfié, la pyridine, etc... Mais c'est surtout les solutions aqueuses qu'on a, jusqu'ici, étudiées. » [Notions fondamentales de chimie organique. IXe édition, p. 118 (Paris, 1928)].

D'après cela, devrons-nous conclure au primat de l'eau? devrons-nous attribuer à l'eau une supériorité sur tous les autres dissolvants? ou devons-nous penser seulement que l'eau est le plus simple et le plus commun de ceux-ci? D'ailleurs, cette indifférence et cette négligence vis-à-vis des autres solvants, ont-elles toujours existées vis-à-vis des autres solvants, ont-elles toujours existées dans la Philosophie chimique du siècle dernier? Citons un mot de Faraday, dirigée contre l'opinion de Davy, mentionnée plus haut : « En ce qui concerne l'*action électrochimique, l'eau n'est que l'une des nombreuses substances qui la possèdent, et elle n'est ni l'unique ni la principale* » (1838). C'est aussi le célèbre Berthelot qui (en collaboration avec Péan de Saint-Gilles) écrit (Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers, 1862) : « Ceci montre que chaque dissolvant joue un rôle spécial pour modifier la réaction qui s'exerce dans son sein et à laquelle il ne concourt pas par ses éléments ». Il n'y a donc pas de dissolvants neutres ou indifférents; les dissolvants dits « neutres » tels que l'alcool et l'éther, le benzène, le chloroforme, ne sont pas indifférents l'un à l'autre, car si vous mêlez ces liquides, vous constaterez, d'après les recherches de Bussy et Buignet [*C. R.*, t. **59**, p. 673 (1864); *Ann. Chim. Phys.* (4), t. **45**, (1865)] l'existence « d'une *affinité chimique* qui s'exerce entre les molécules hétérogènes et produit la *chaleur*, l'autre, la *diffusion*... qui détermine une production de froid ».

Enfin, dois-je rappeler à cet auditoire les recherches classiques de François Raoult sur la tension de vapeur des solutions faites

dans des solvants neutres (1886 et suiv.) et sur le point de congélation des solutions benzéniques (1882 et suiv.)?, recherches qui ont abouti à la création de méthodes universelles de détermination des poids moléculaires.

Ces quelques documents historiques démontrent l'importance de l'étude des dissolvants non aqueux, et démontrent aussi que la chimie physique de ces solvants était autrefois en honneur. Il survint néanmoins un arrêt curieux : les solutions non aqueuses devinrent quantité négligeable. Les causes de cet arrêt sont de deux sortes : d'abord une fausse conclusion des théoriciens, ensuite une série de difficultés expérimentales. C'est ainsi qu'en interprétant les recherches de Raoult (1888) sur la tension de vapeur des solutions alcooliques des sels organiques, W. Ostwald [*Zeit phys. Chem.*, t. **2**, p. 858 (1888)] conclut que les *solutions alcooliques des sels* ne peuvent avoir une conductibilité électrolytique importante « parce qu'elles ne sont pas dissociées ». On retrouve la même opinion, plus tard, dans les recherches de Ch. M. van Deventer et Reicher sur la formation des sels dans les solutions alcooliques [*Zeit. phys. Chem.*, t. **5**, p. 177 (1890); t. **8**, p. 536 (1891)]. Les recherches de Völlmer (1892), de Carrara (1891 et suiv.) sur la conductibilité des sels inorganiques en solution alcoolique commencèrent à modifier ces vues, et l'étude électrochimique des solutions non aqueuses reçut une impulsion profonde à la suite des travaux des savants suivants : Paul Dutoit à Lausanne (1898/9-1909), Edw. C. Franklin (Cady et Kraus) à Lawrence (1899-1911), H. C. Jones, à Baltimore (1899-1915), L. Kahlenberg (et Lincoln) à Madison (1899-1908) et P. Walden à Riga (depuis 1899).

Dans ces recherches, les difficultés expérimentales étaient de trois sortes :

1° Les sels inorganiques sont *insolubles* ou peu solubles dans les solvants organiques.

2° La préparation de solvants *organiques* très purs n'étaient pas du domaine des expérimentateurs physiciens.

3° Les expérimentateurs chimistes étaient incapables de faire des mesures exactes sur des solutions extrêmement diluées.

Les difficultés relatives au choix des sels, en particulier, ont été levées par l'introduction de sels organiques, comme les sels d'ammoniums substitués, ce qui m'a permis d'étendre mes recherches sur la conductibilité des électrolytes typiques (sels binaires) à *tout le domaine des solvants ionisants*, aux meilleurs comme aux plus faibles. Pour déterminer d'avance, au moins approximativement, le pouvoir ionisant d'un solvant, j'ai utilisé les constantes diélectriques, en suivant et développant la règle de J J. Thomson et W. Nernst (1893). Pour contrôler la pureté de ces solvants organiques, j'ai constamment fait appel à la mesure des conductivités électriques, qui constitue le critérium le plus sensible de la pureté, plus sensible même que la constance des températures d'ébullition et de fusion [Walden, *Zeit. phys. Chem.*, t. **46**, p. 144 (1903)]. Pendant les trente ans qu'ont déjà duré ces recherches, nous avons perfectionné constamment les méthodes de mesure et nous sommes maintenant capable de dépasser les limites usuelles

de dilution. Au début de nos recherches sur les dissolvants non aqueux, avec le gaz sulfureux liquide (*Ber. d. d. chem, Ges.* t. **32**, p. 4862; 1899) la limite expérimentale de dilution était $v = 2.000$ l./mol.; maintenant nous arrivons à la dilution $v = 100.000$ l/mol. pour les solutions acétoniques et $v = 500.000$ ou 1.000.000 l/mol. pour les hydrocarbures halogénés. A mon avis, l'intérêt principal de ces recherches est leur continuité qui garantit la possibilité de *comparer les résultats* obtenus avec divers solvants.

Passons maintenant aux détails expérimentaux, en empruntant tout d'abord à l'électrochimie moderne quelques notions et faits généralement acceptés. On apelle *mauvais électrolytes* tous les corps dont « les solutions (ajoutons aqueuses) sont peu dissociées en leurs ions, car ils sont très peu conducteurs en solution concentrée et ne le deviennent sérieusement qu'aux grandes dilutions » [P. M. Vèzes, *Leçons de Chimie Physique*, p. 166 (1927)]; tels sont par exemple les acides faibles, minéraux et organiques, les bases organiques faibles... Réciproquement, on appellera *bons électrolytes*, les corps dont « les solutions sont peu dissociées en solution concentrée, très dissociées en solution étendue... » (*loc. cit.* p. 164). Tous les « bons électrolytes » se comportent de la même façon et donnent une variation de μ (c'est-à-dire de la conductibilité équivalente) d'abord très rapide, puis lente, aboutissant à une limite μ_∞ » (*loc. cit*, p. 140). Ajoutons qu'on considère souvent comme synonymes les expressions *bons électrolytes* et *bons conducteurs* (W. C. Mc. C. Lewis, *A system of Physical Chemistry*, vol. I, p. 276; 1923). En ce qui concerne la nature chimique des bons électrolytes, on admet généralement que *tous les sels* (presque sans exception) le sont (Sv. Arrhénius, *Lehrbuch der Elektrochemie*, p. 650; 1915); W. Ostwald dit que « les sels les plus dissociés sont les sels neutres » (*Wissenschaftl. Grundlagen der Analytischen Chemie*, VI[e] édition. 1917, p. 62); citons aussi l'opinion de W. Nernst : « La variation de la conductibilité moléculaire avec la concentration au-dessous de $c = 0.1$ est presque la même pour tous les sels constitués par des radicaux univalents, c'est-à-dire que tous ces sels sont également dissociés à des dilutions équivalentes » (*Theoretische Chemie*, p. 417; 1921).

On peut encore caractériser, d'après Ostwald, les bons électrolytes comme n'obéissant pas à la loi de dilution. Ce sont les électrolytes faibles qui obéissent à cette loi et donnent (entre $v = 20$ et 1.000 l/mol.) une *constante de dissociation* $K = \frac{\alpha^2}{(1\ \alpha -)v}$ $\left(\text{où } \alpha = \frac{\lambda v}{\lambda_\infty}\right)$ qui soit vraiment constante. Dans le cas des bons électrolytes, les valeurs de K varient rapidement avec la dilution v comme le montrent les chiffres suivants :

Acide chlorhydrique...	$v =$ 1	10	1,000
$t = 18°$	$\alpha =$ 0,792	0,924	0,992
	K = 3,02	1,12	0,123
Chlorure de sodium....	$v =$ 1	10	1,000
$t = 18°$	$\alpha =$ 0,755	0,866	0,979
	K = 2,33	0,533	0,0456

On retrouve le même phénomène pour tous les électrolytes forts ; *la constante de dissociation K décroît rapidement quand la dilution croît...* On sait que la théorie moderne des électrolytes forts (Bjerrum, Debye et Hückel) a utilisé cette exception de la théorie classique d'Arrhénius pour établir que les sels typiques sont totalement dissociés, même aux grandes concentrations.

Pour représenter graphiquement les variations de la conductibilité équivalente (ou de la conductibilité moléculaire pour les sels binaires) λ_v avec la dilution v, on porte généralement en abscisses, log v et λ_v en ordonnées. Les deux classes d'électrolytes (bons et mauvais) donnent ainsi deux courbes caractéristiques, une concave pour les bons électrolytes, l'autre convexe pour les mauvais électrolytes (*fig.* 1).

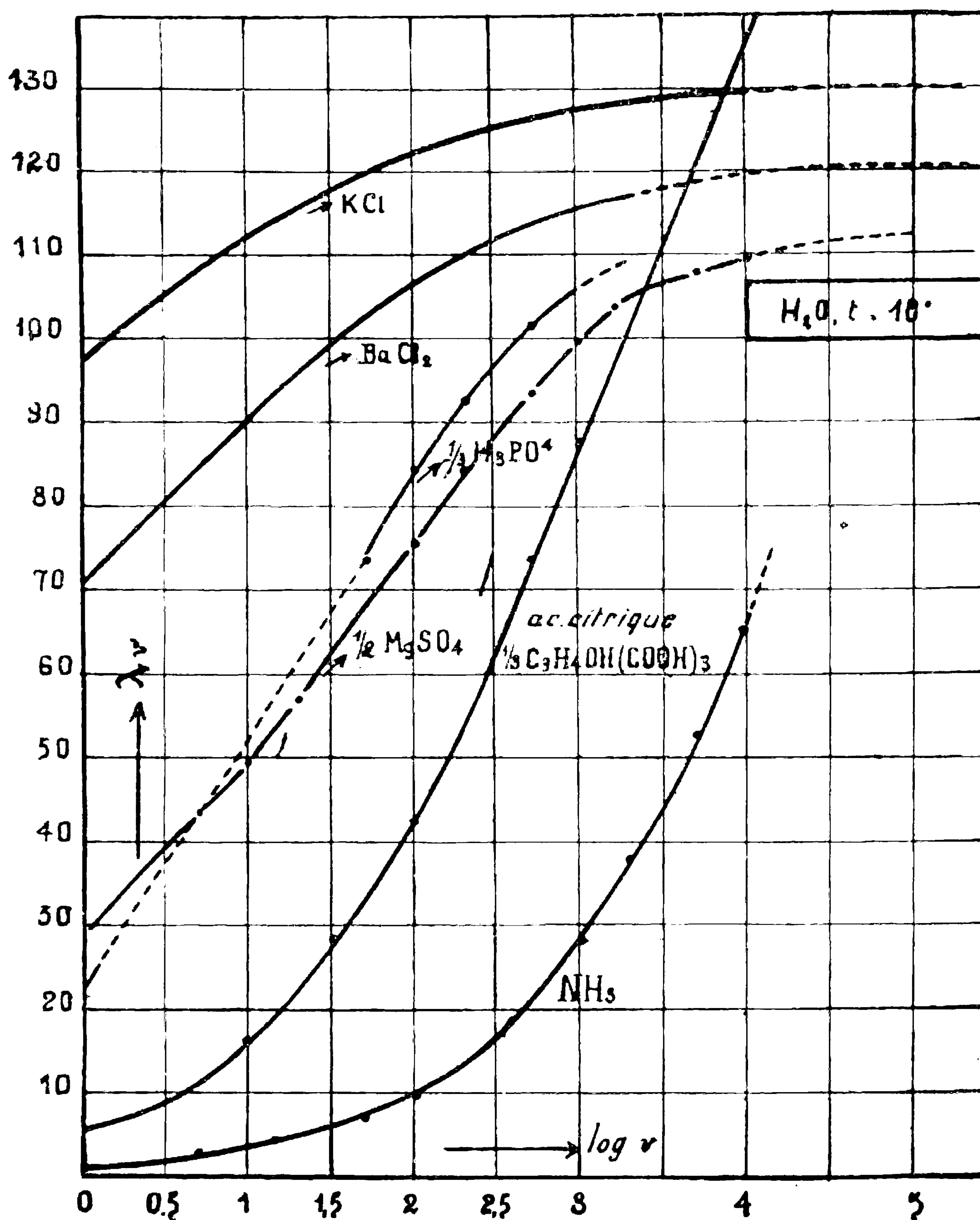


Fig. 1.

Nous pouvons encore mentionner l'influence de la *température* sur les variations de λ_v. Comme on le sait, la relation s'exprime par la formule $\lambda_t = \lambda_0(1 + at)$ où le coefficient a est positif et généralement très grand. D'où la règle généralement admise : « Tandis que les *électrolytes deviennent plus conducteurs*, à chaud, les conducteurs métalliques deviennent plus conducteurs quand on les refroidit » (Cf. Vèzes, *loc. cit.* p. 141). Eh bien! permettez-moi de dire, et de montrer, qu'en réalité, les relations entre la conductibilité λ_v et la dilution v, et entre λ_v et la température sont beaucoup plus complexes que ces règles ne le laissent supposer. Les figures 2 et 3 représentent les courbes $\lambda = f(v)$ dans différents solvants et elles ont des formes très curieuses; elles montrent en même temps ce fait remarquable qu'un même sel typique (par exemple KI) qui se comporte dans l'eau comme un bon électrolyte, peut, dans un autre solvant, devenir

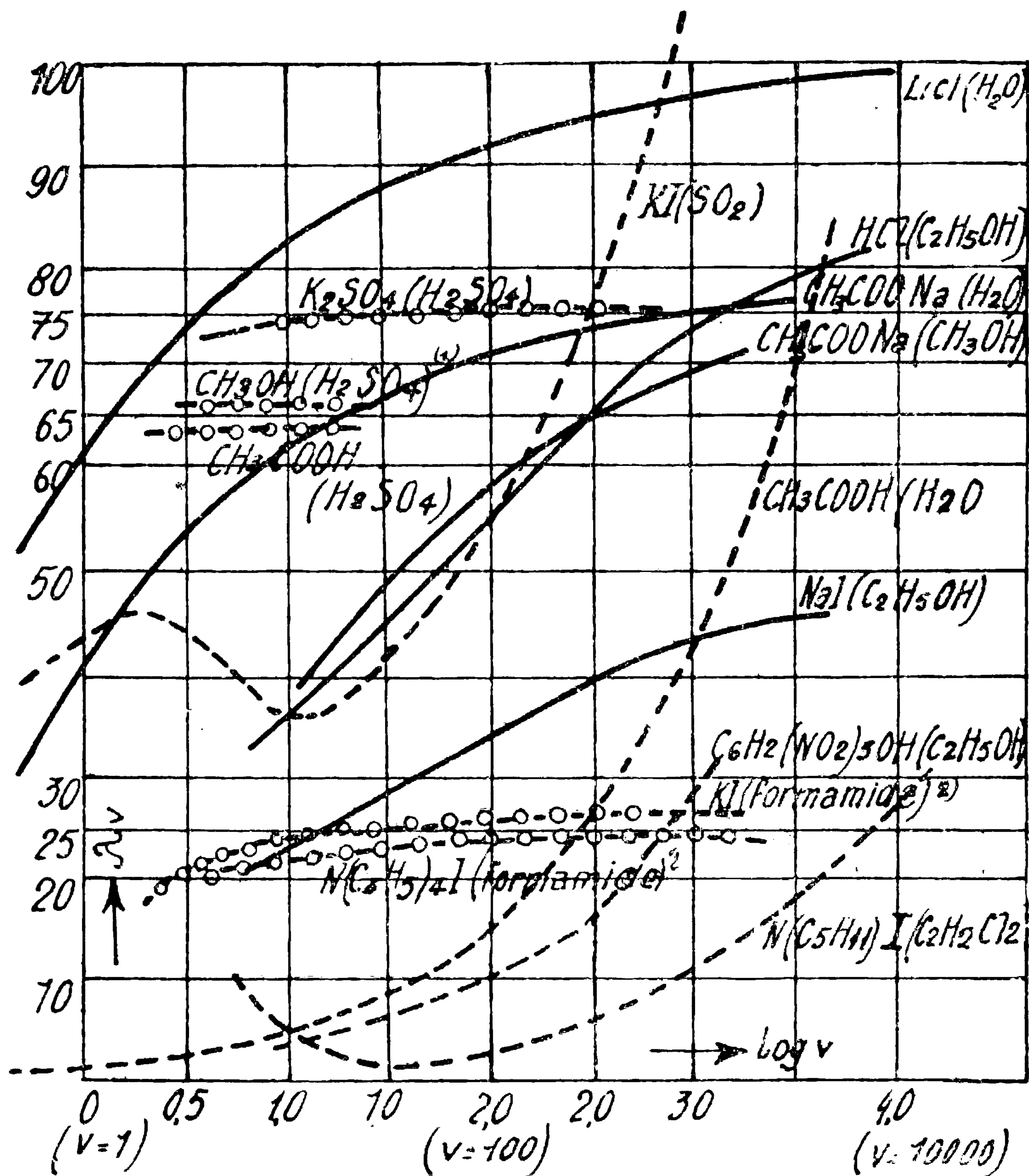


Fig. 2.

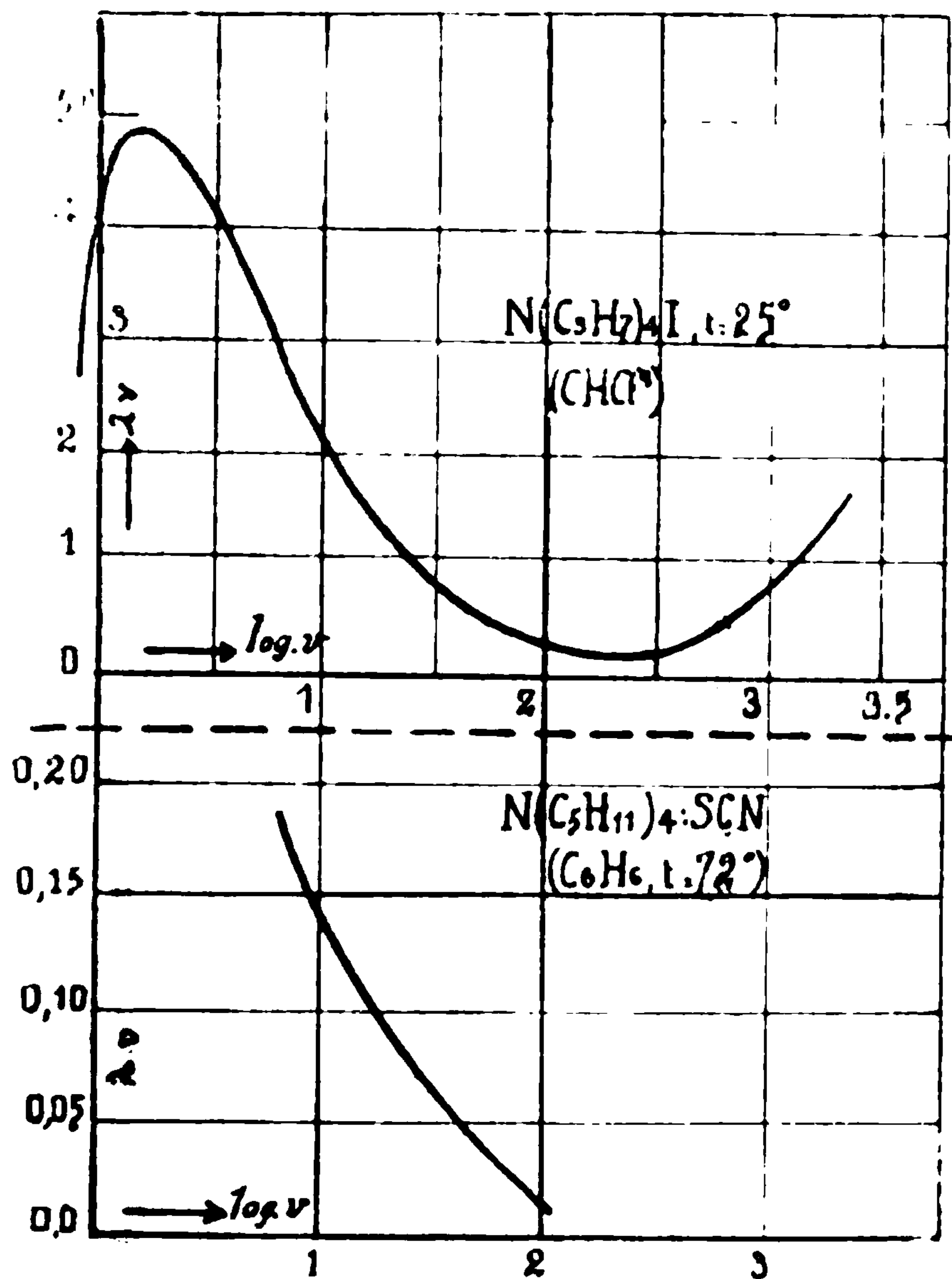


Fig. 3.

électrolyte faible (dans la *formamide*); réciproquement, un électrolyte faible (CH^3CO^2H) peut devenir un électrolyte fort (par exemple dans l'acide sulfurique). La figure 4 représente la conductibilité

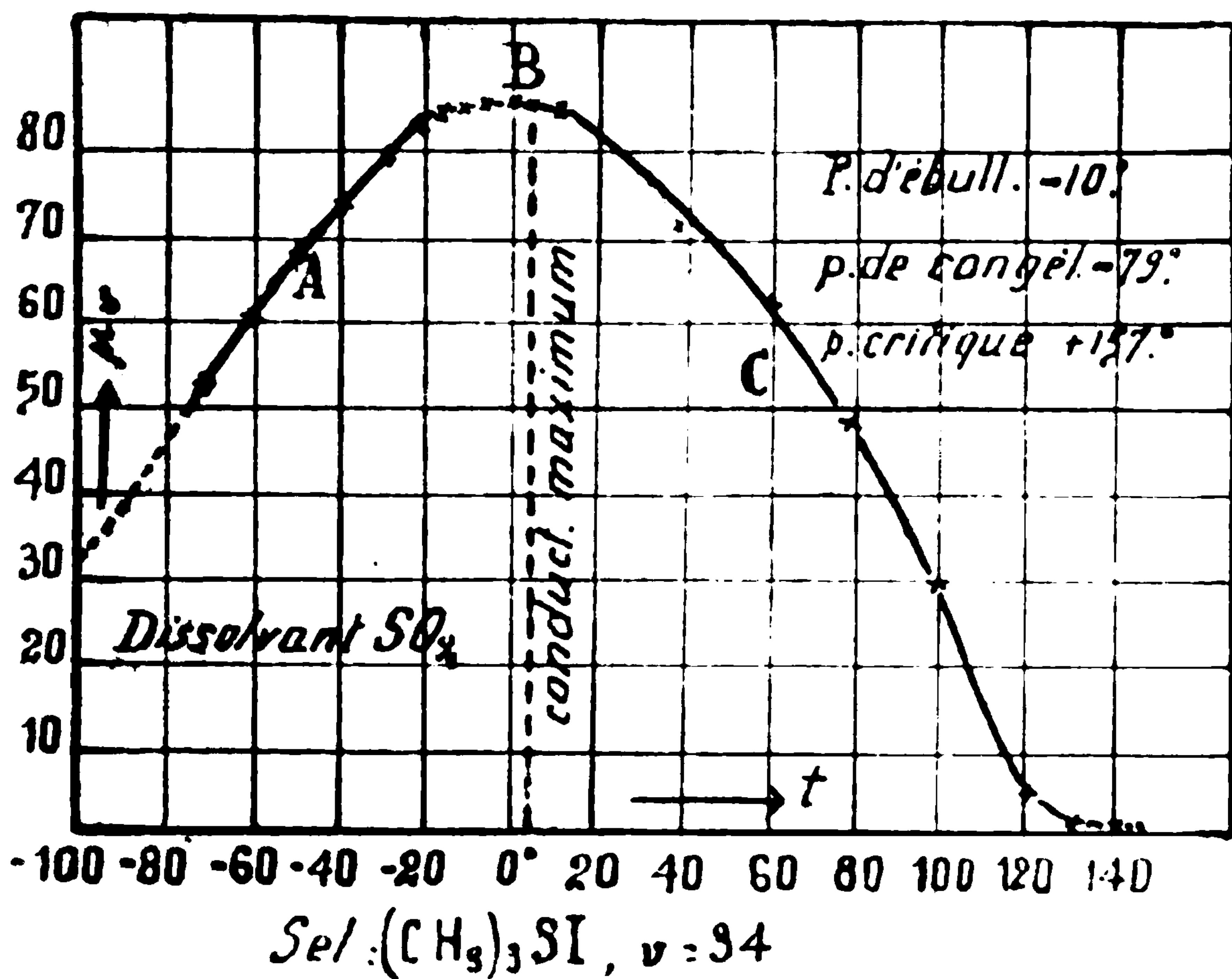


Fig. 4.

1) *L'acide sulfurique* H^2SO^4 comme dissolvant. $t = 25°$

Electrolyte :								
K^2SO^4........	$v =$	217		28.8	16.2	13.6	11.8	
	$\lambda =$	73.7		74.4	74.6	73.5	75.2	BERGIUS, *Zt. physik. Ch.*, 1910, t. **72**, p. 317.
CH^3OH.......	$v =$	15.3		7.72	3.77			HANTZSCH. *Zt. physik. Ch.*, 1908, t. **61**, p. 299.
	$\lambda =$	61.2		65.5	66.6			
$(C^2H^5)^2O$......	$v =$	13.9		6.39	4.04			
	$\lambda =$	65.8		70.3	70.7			
CH^3COOH....	$v =$	14.7		4.92	3.76	3.02		
	$\lambda =$	64.5		64.7	64.0	65.0		

2) *Formamide* $HCONH^2$ comme dissolvant, $t = 25$.

KI...........	$v =$	10	20	40	60	80	∞	WALDEN, *Zt. physik. Ch.*, 1905, t. **54**, p. 180. ***Bull. acad.** des **Sc.***, Pétersb., 1911, p. 1062, 1076.
	$\lambda =$	23.9	24.7	24.8	25.0	24.8	(26.5)	
$N(C^2H^5)^4I$.....	$v =$	5.2		100	1000	2000	∞	(Cf. H. C. JONES, PUTNAM, DAVIS, *Journ. Franklin **Inst.***, 1915, p. 567).
	$\lambda =$	20.3		23.3	24.4	24.4	(25)	

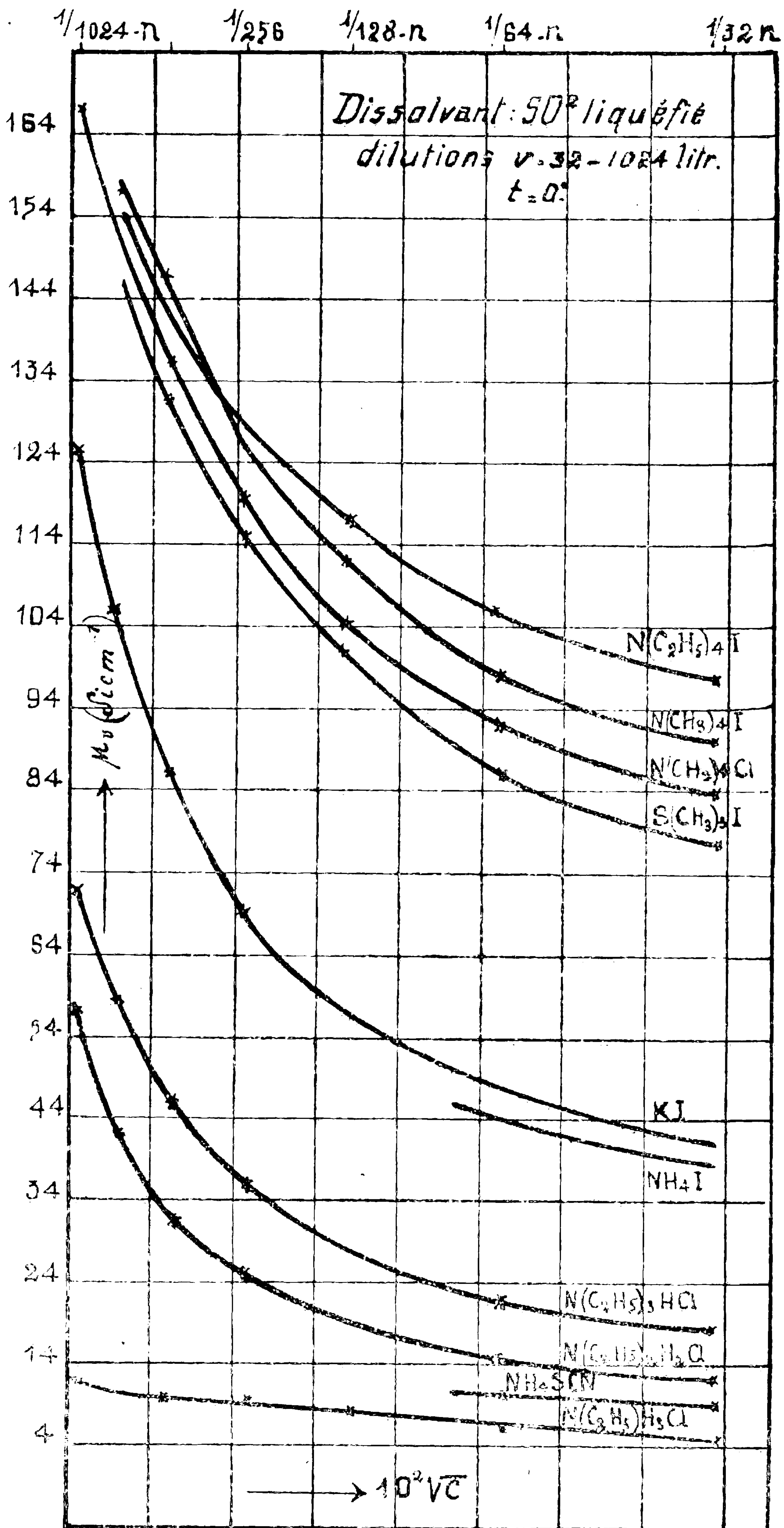
λ_r en fonction de la température, depuis la température de fusion jusqu'à la température critique du solvant (la figure est relative à SO^2 liquide). Cette courbe représente le comportement général de tous les électrolytes dissous; la règle citée plus haut se rapporte seulement à la branche de gauche, la branche BC restant la plupart du temps en dehors du domaine des recherches.

Les hydrocarbures halogénés et l'anhydride sulfureux comme solvants ionisants.

Parmi les composés organiques employés comme solvants ionisants, les hydrocarbures méritent une mention spéciale. Les électrolytes typiques, tels que les sels inorganiques binaires, sont généralement insolubles dans ces liquides; d'autre part, les solutions des acides les plus forts, comme les acides chlorhydrique HCl et trichloracétique CCl^3CO^2H, ou encore de certains sels comme $FeCl^3$, ne sont pas conductrices (Kahlenberg et Lincoln, 1899 et suiv., Matthews, 1905). De cela on a conclu qu'aucun hydrocarbure n'est ionisant et que leurs dérivés halogénés ne le sont généralement pas (Timmermans, *Bull. de la Soc. chim. de Belgique*, n°s 3-4, t. **20**, 1906). La même opinion se retrouve encore de nos jours parce qu'on considère habituellement ces solvants comme des isolants; c'est ainsi qu'en parlant des milieux non ionisants, on cite « les hydrocarbures, l'oxyde d'éthyle, etc... » (J. A. Muller, *Cours de Chimie physique*, Paris, 1926, p. 71). Et en effet, si on prend comme caractères de la propriété ionisante 1° la constante diélectrique ε (règle de Thomson et Nernst), 2° la faculté de dissoudre les sels inorganiques binaires et 3° le degré d'association des molécules à l'état liquide, il faut convenir que tous les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés ne sont pas ou sont très peu ionisants; leurs constantes diélectriques ε sont parmi les plus petites connues ($\varepsilon = 2{,}2$ pour le benzène, 4,95 pour le chloroforme, etc...), nous avons déjà dit qu'ils ne dissolvent pas les électrolytes typiques, et l'état moléculaire de ces solvants est le plus simple puisqu'ils ne sont généralement pas associés (Ramsay et Shields, *Zeit. phys. Chem.*, t. **12**, p. 464, 1893). Mais c'est là une idée fausse comme on peut le montrer en préparant des solutions conductrices avec ces solvants; il existe pour cela deux méthodes principales :

1° On peut opérer avec des non électrolytes à concentration très élevée (de 20 à 80 0/0) quand il y a formation de *complexes* ionisés (solvatation) entre le solvant et la substance dissoute qui en solution très diluée, serait peu ou pas dissociée; ce principe a été appliqué avec succès par le savant russe W. Plotnikoff (depuis 1902/3).

2° On peut opérer avec des solutions *diluées* d'électrolytes typiques, comme les sels d'ammoniums tétralcoylés, qui, sont solubles dans ces solvants. C'est ce procédé que j'ai employé (depuis 1911) dans le cas d'un grand nombre d'*isolants* (*Zeit. phys.*


1/1024 n
1/256
1/128 n
1/64 n
1/32 n
Dissolvant: SO² liquéfié
dilutions v = 32 - 1024 litr.
t = 0°
164
154
144
134
124
114
104
94
84
74
64
54
44
34
24
14
4
μv (Ω icm⁻¹)
N(C₂H₅)₄I
N(CH₃)₄I
N(CH₃)₄Cl
S(CH₃)₃I
KJ
NH₄I
N(C₂H₅)₃HCl
N(C₂H₅)₂H₂Cl
NH₄SCN
N(C₂H₅)H₃Cl
10² √C
2
4
6
8
10
12
14
16
18

Chem., t. **78**, p. 276; 1911; *Bull. de l'Acad. des Sc. Saint-Pétersbourg*, 1913, p. 907, 987, 1075, etc...). On trouve ainsi que tous solvants qualifiés « non ionisants » produisent en réalité une ionisation des sels typiques dissous, chaque sel ayant une courbe de conductibilité caractéristique; λ_v varie avec la dilution d'une manière curieuse, en passant par un *minimum*, précédé, dans des cas spéciaux, par un *maximum*. C'est ce que montrent les courbes des figures 5, 6 et 7, relatives aux solvants suivants :

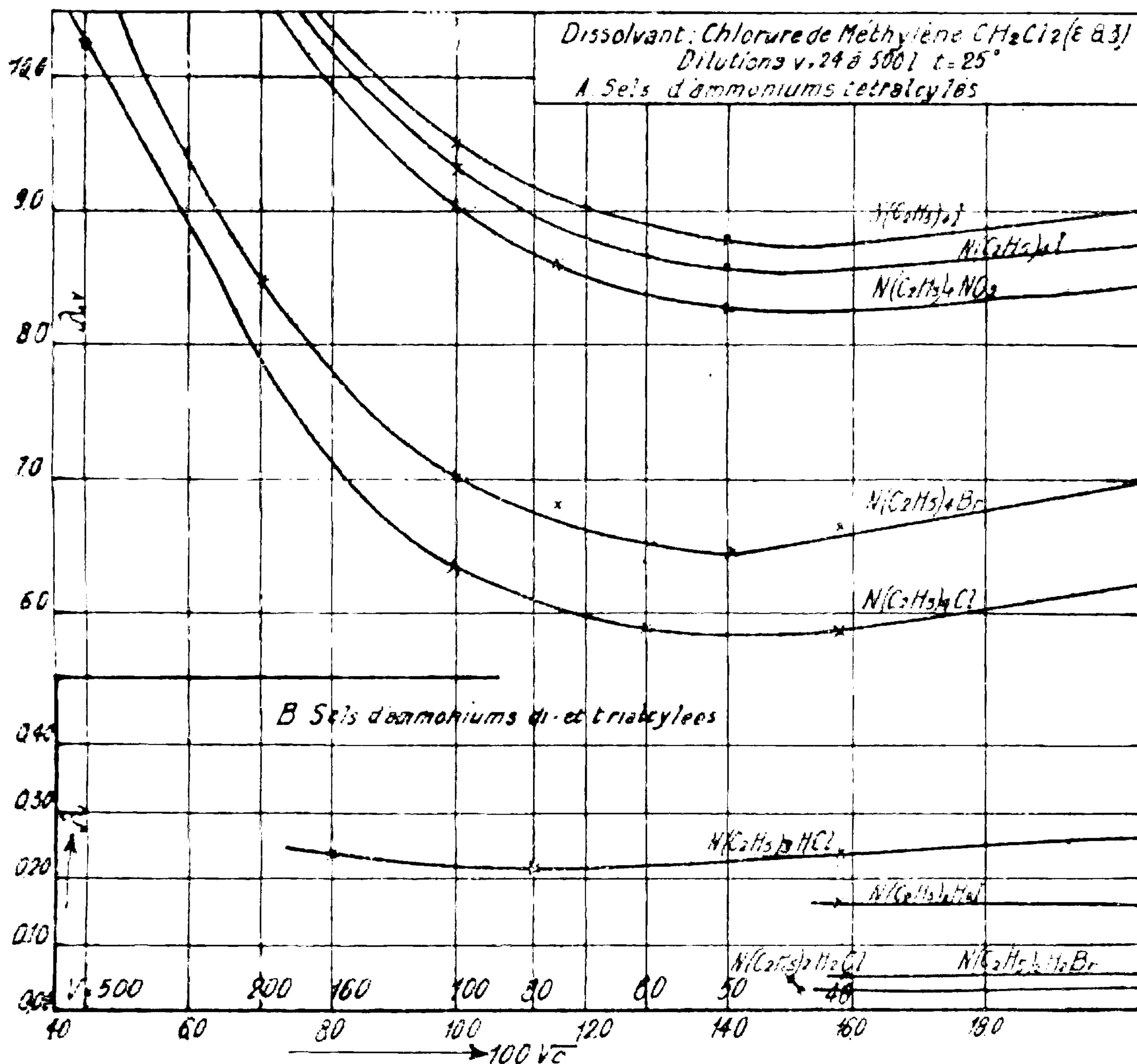


Fig. 6.

SO^2 liquide, CH^2Cl^2. et $CHCl^3$; dans ces représentations graphiques, on a porté en abscisses la racine carrée de la concentration $(\sqrt{c})$ et en ordonnées, la conductibilité λ (Cf. p. 14 : les conductibilités limites).

Un autre fait remarquable est le *déplacement de ce maximum*, pour un même sel, quand on passe d'un solvant à un autre. Par exemple, pour $N(C^5H^{11})^4I$, à la température de 25°, ce minimum a lieu pour une dilution V_m donnée dans le tableau suivant (Walden (*Bull. de l'Acad. des Sc. Saint-Pétersbourg*, 1913; 907, 987, 1075).

Solvant	$CHCl^3$	$C^6H^5NHCH^3$	$CH^3-CO^2CH^3$	$C^6H^5NH^2$	CH^2Cl^2
v_m observé...........	450	250	160	135	70
Cte diélectrique ε......	4,95	6,0	7,1	7,4	8,3
v_m calc. $= \left(\frac{38}{\varepsilon}\right)^3$......	452	254	153	135	96

On voit que la position du minimum est déterminée par la constante diélectrique ε du solvant (Walden, *Zeit. phys. Chem.*, t. **100**, p. 524; 1922).

On peut encore remarquer que les sels bi- et trialcoylés (*fig.* 5, 6, 7 et 8) donnent des solutions ayant une très faible conductibilité; en d'autres termes, ces sels se comportent comme des électrolytes très faibles.

En cherchant une relation entre les formes des courbes et les propriétés physico-chimiques, tant du sel que du solvant, nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Les courbes des sels très dissociés se déforment d'une manière régulière : lorsque la constante diélectrique ε du solvant

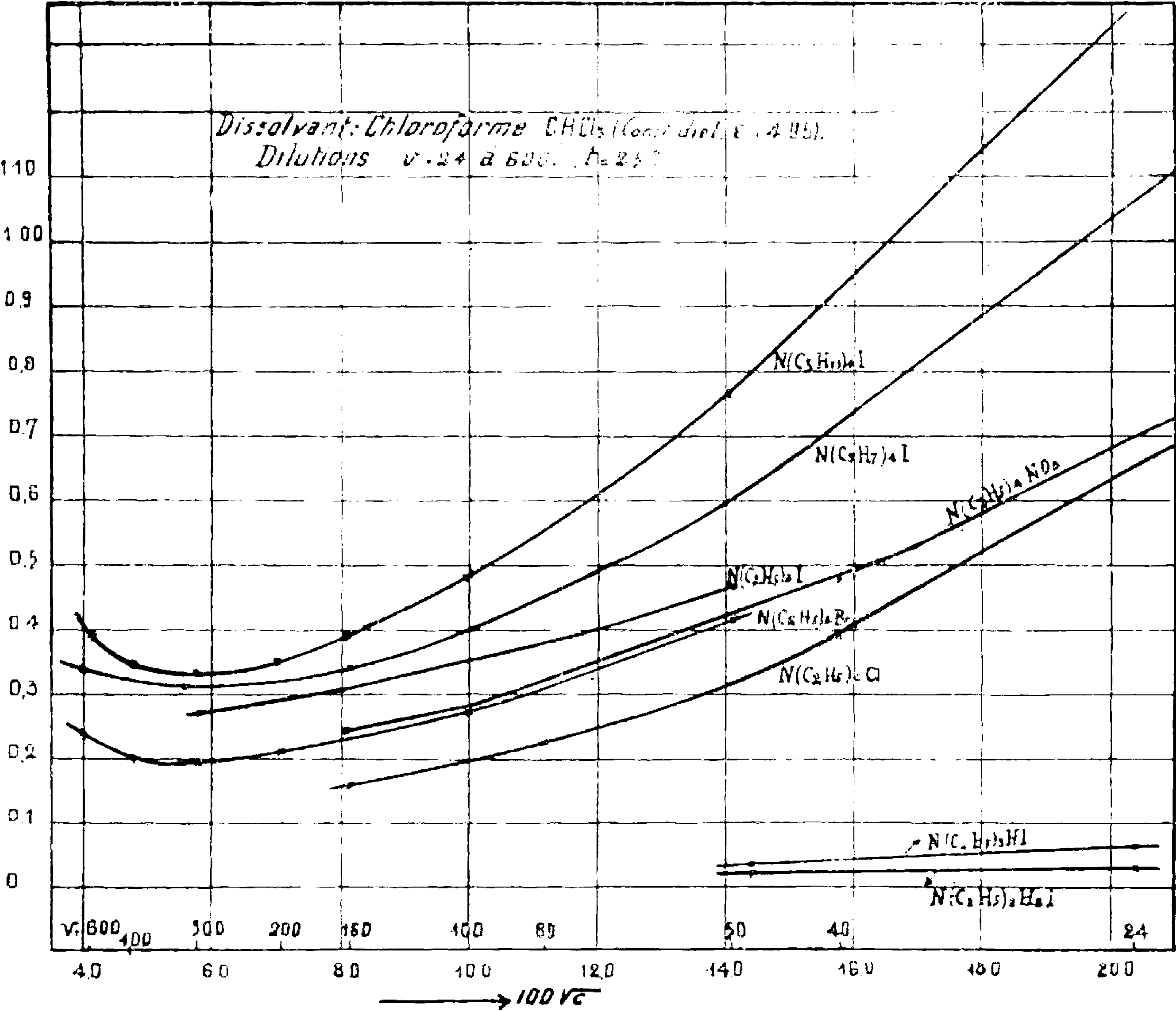


Fig. 7.

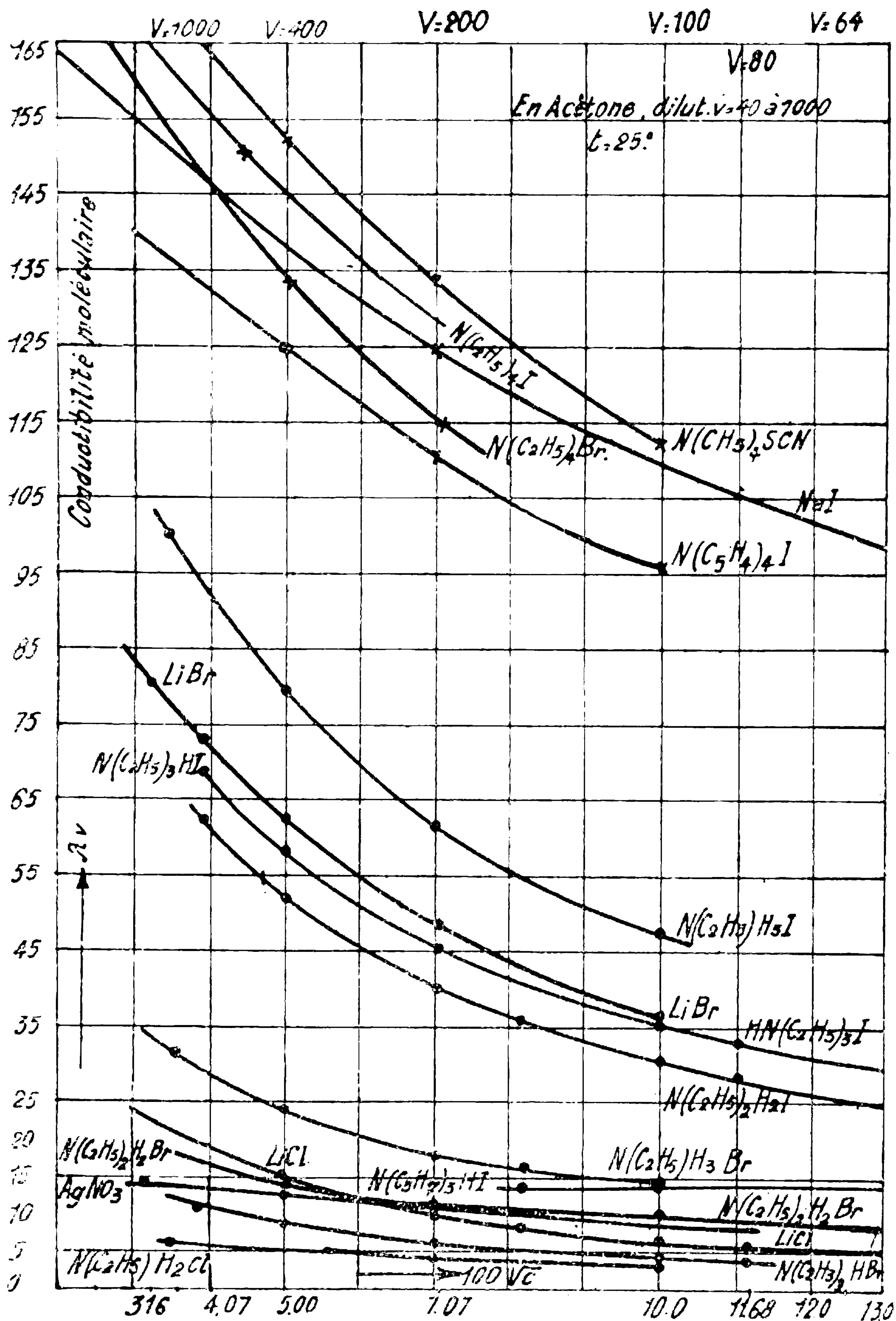


Fig. 8.

décroît, ces courbes deviennent de plus en plus concaves. (Cf. la série, acétone, SO^2, CH^2Cl^2, $CHCl^3$, dont les constantes diélectriques sont : 21 > 15 > 8,3 > 4,95).

2° Dans les solvants autres que l'eau et les alcools, certains électrolytes comme les sels d'ammonium mono- bi- et trialcoylés, le

chlorure de lithium, le nitrate d'argent, etc..., se comportent comme des électrolytes faibles alors que dans l'eau ce sont des électrolytes forts.

Les conductibilités limites λ_{∞} dans les solutions infiniment diluées.

Jusqu'ici nous n'avons envisagé que le cas des solutions modérément diluées (v allant de 20 ou 40 à 600 ou 1000 l./mol). La détermination des conductibilités limites λ_{∞} dans les solutions non aqueuses est plus délicate. Certains expérimentateurs ont admis que ces valeurs limites peuvent être déterminées directement par l'expérience, c'est-à-dire qu'elles sont déjà réalisées à une dilution plus ou moins élevée. Par exemple, dans le cas de l'iodure de potassium KI, la valeur limite sembla être atteinte pour les dilutions $v = 2048$ dans le méthanol, 8192 dans l'éthanol (H. C. Jones et Kreider); dans l'acétone, on alla jusqu'à 1000 (Jones et Bingham, 1905), 2048 (Carrara 1897) et 100000 (Dutoit et Levier, 1905). D'autres expérimentateurs ont préféré appliquer la méthode d'extra-

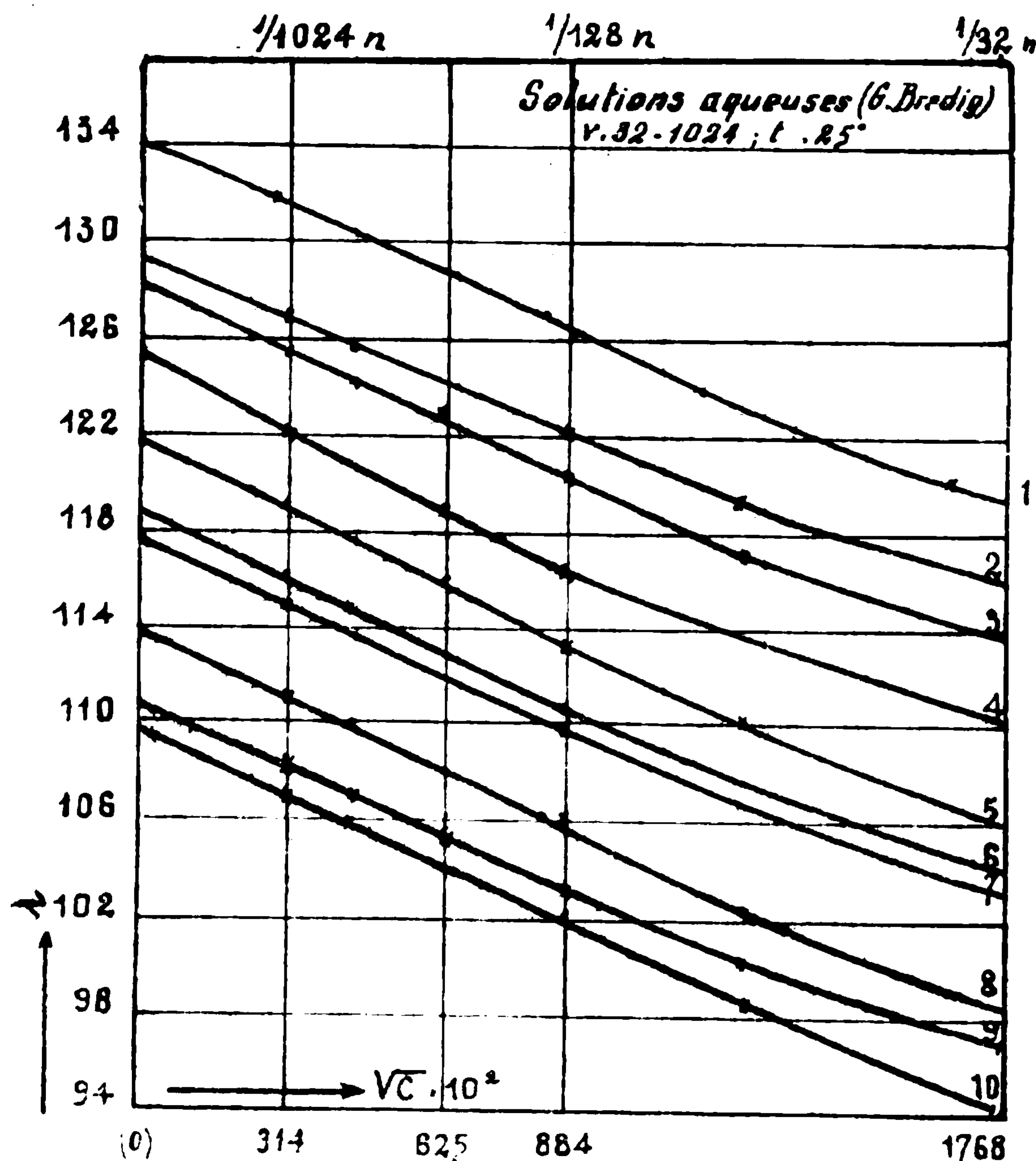


Fig. 9.

1 : $AgNO^3$. 2 : NaBr. 3 : $N(CH^3)^2H^2Cl$. 4 : $N(C^2H^5)H^3Cl$. 5 : $N(CH^3)^4Cl$. 6 : LiCl. 7 : $(n\text{-}C^3H^7)NH^3Cl$. 8 : $N(C^2H^5)^2H^2Cl$. 9 : $(iso\text{-}C^5H^{11})NH^3Cl$. 10 : $N(C^2H^5)^3HCl$ resp. $N(C^2H^5)^4Cl$.

polation, soit en appliquant la formule d'Ostwald $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)v}$, soit en appliquant la formule de Kohlrausch

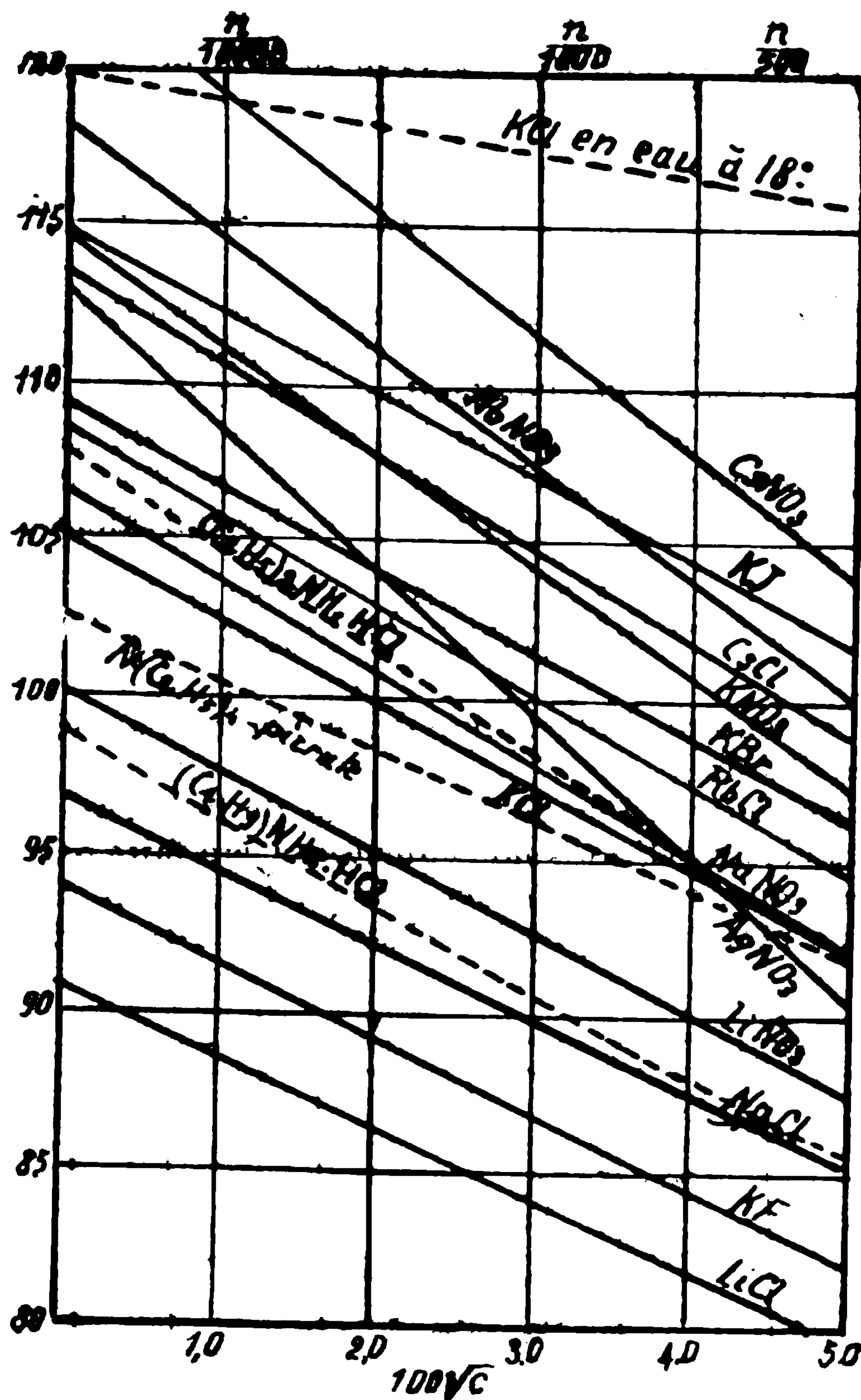


Fig. 10.

Solutions méthanoliques. — Conductibilités limites λ_∞ à 25°

LiCl	90,90	NH^4Cl	111,00	NaBr	101,5
NaCl	90,95	HCl..........	193,5	$NaOCH^3$	98,40
KCl...........	105,5	$LiNO^3$........	100,25	$NaClO^4$	115,40
RbCl.........	108,65	$NaNO^3$	106,45	$N(C^2H^5)^4OC^6H^2(NO^2)^3$.	102,9
CsCl........	113,60	KNO^3........	114,55	$N(C^2H^5)^2H.HCl$......	108,3
KF	94,0	$RbNO^3$......	118,15	$N(C^4H^9)H^2.HCl$......	98,8
KBr	109,35	$CsNO^3$	122,95		
KI............	114,85	$AgNO^3$.......	112,95		

$\lambda_\infty - \lambda_v = PC^{1/3} = \frac{P}{\sqrt[3]{v}}$. C'est ainsi que, dans mes recherches (depuis 1905), j'ai déterminé un certain nombre de valeurs limites λ_∞.

Dans le cas des solutions aqueuses très diluées, il existe une autre formule empirique, donnée par Kohlrausch (*D. ch. G.*, 1899, p. 665; 1904, p. 1215) et connue sous le nom de la formule de la racine carrée (Quadratwurzelformel) :

$$\lambda_\infty = (\lambda_{obs.} + bc^{1/2}) = \lambda_v + \frac{b}{\sqrt{v}} \quad \text{ou} \quad \lambda_\infty - \lambda_v = b\sqrt{c}$$

Cette formule a été établie théoriquement par Debye et Hückel (*Physik. Zeit.*, t. **24**, p. 185-305 ; 1923) comme conséquence de la doctrine moderne de l'ionisation complète et d'une action électrostatique entre les ions et les molécules du solvant. Tout récemment, Onsager (*Physik. Zeit.*, t. **28**, p. 277: 1927) a donné la forme suivante pour un électrolyte binaire univalent :

$$\lambda_\infty - \lambda_v = \left[\frac{0,818.10^6}{(\varepsilon T^{3/2})}\lambda_\infty + \frac{82,0}{(\varepsilon T)^{1/2}\eta}\right]\sqrt{c}$$

où ε est la constante diélectrique du solvant, η sa viscosité, T la température absolue.

La première vérification de la formule de la racine carrée dans les solutions électrolytiques *non aqueuses* a été faite par moi-même en 1920 (*Zeit. anorg. und allgem. Chem.*, t. **115**, p. 49; 1921) puis par Ulich et moi (*Zeit. physik. Chem.*, t. **114**, p. 297; 1924); en

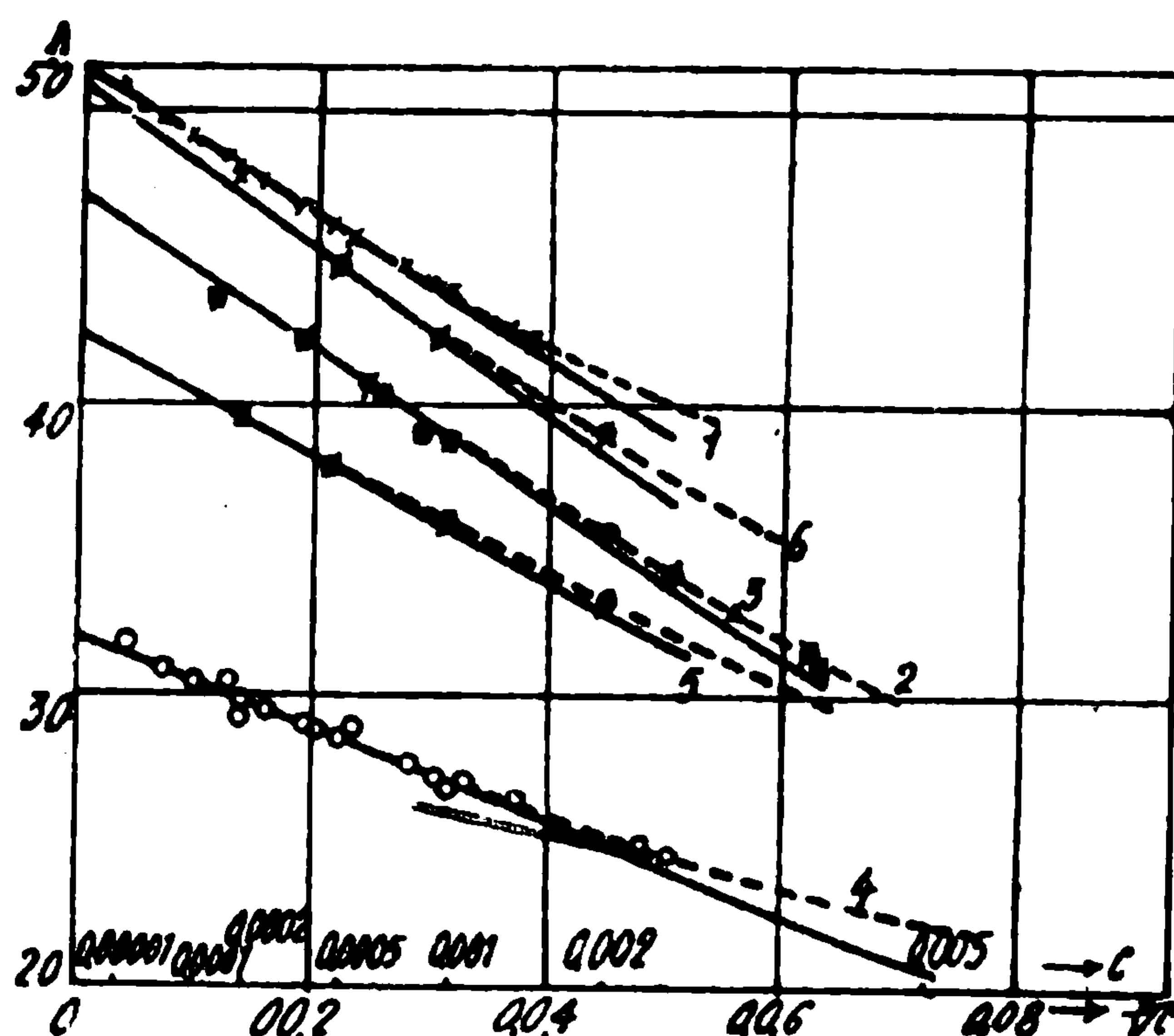


Fig. 11.

Solutions alcooliques.

1 : picrate de $N(C^2H^5)^4$ à 25°, $\lambda_\infty = 51,5$. 2 : $N(C^2H^5)^2H.HCl$ à 25°, $\lambda_\infty = 47,1$. 3 : $N(C^2H^5)^2H.HCl$ d'après Walker. 4 : picrate de $N(C^2H^5)^4$ à 0°, $\lambda_\infty = 32,0$. 5 : $N(C^4H^9)H^2.HCl$ à 25°, $\lambda_\infty = 42,3$. 6 : $N(CH^3)^4Cl$ à 25°, $\lambda_\infty = 50,6$.

utilisant comme solvants l'acétone (*loc. cit.*, t. **123**, p. 429; 1926) et les hydrocarbures (*loc. cit.*, t. **140**, p. 89; 1929) nous avons pu vérifier la formule jusqu'aux dilutions extraordinaires de 1 million

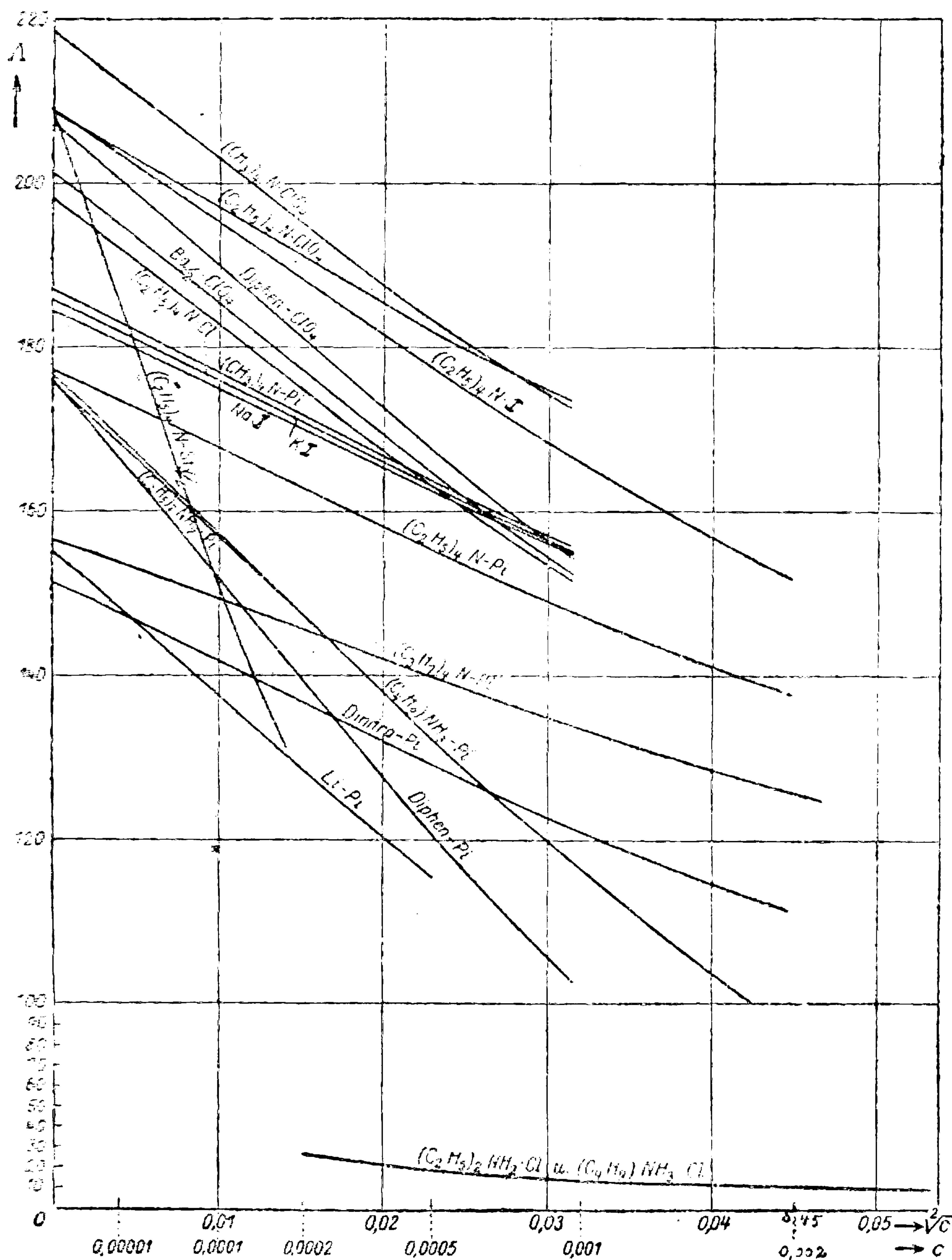


Fig. 12.

Conductibilités limites λ_∞ à 25° dans l'acétone. (Dilution $v = 500 - 1000 - 10000$).

$N(CH^3)^4ClO^4$, 218,5. $N(C^2H^5)^4ClO^4$, 208,7. $N(C^2H^5)^4I$, 209,0. Penchlorate de diphénylguanidinium, 207,3. Picrate de diphénylguanidinium, 176,0. $N(C^2H^5)^4Cl$, 198.1. Picrate de $N(CH^3)^4$, 187,0. Picrate de $N(C^3H^7)^4$, 156,6. $N(C^4H^9)H^2 . HOC^6H^2(NO^2)^3$, 176,6. $N(C^2H^5)^2H . HOC^6H^2(NO^2)^3$, 175,6. $LiOC^6H^2(NO^2)^3$, 155,0. KI 185,6. NaI, 184,6. 1/2 $Ba(ClO^4)^2$, 201,2.

de litres par molécule. La *conductibilité limite* λ_∞ se déduit de la courbe en prolongeant la ligne droite jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées, pourvu qu'on porte en abscisses les valeurs de $\sqrt{c}$ et en ordonnées la conductibilité moléculaire λ_v (ou λ_c).

Les figures 9 à 14 montrent l'allure de ces courbes d'abord pour les solutions aqueuses (*fig.* 9), puis pour les solutions dans le méthanol (*fig.* 10), dans l'ethanol (*fig.* 11), dans l'acétone (*fig.* 12) et enfin dans les chlorures d'éthylène et d'acétylène (*fig.* 13 et 14).

Ces figures montrent clairement la validité de la formule

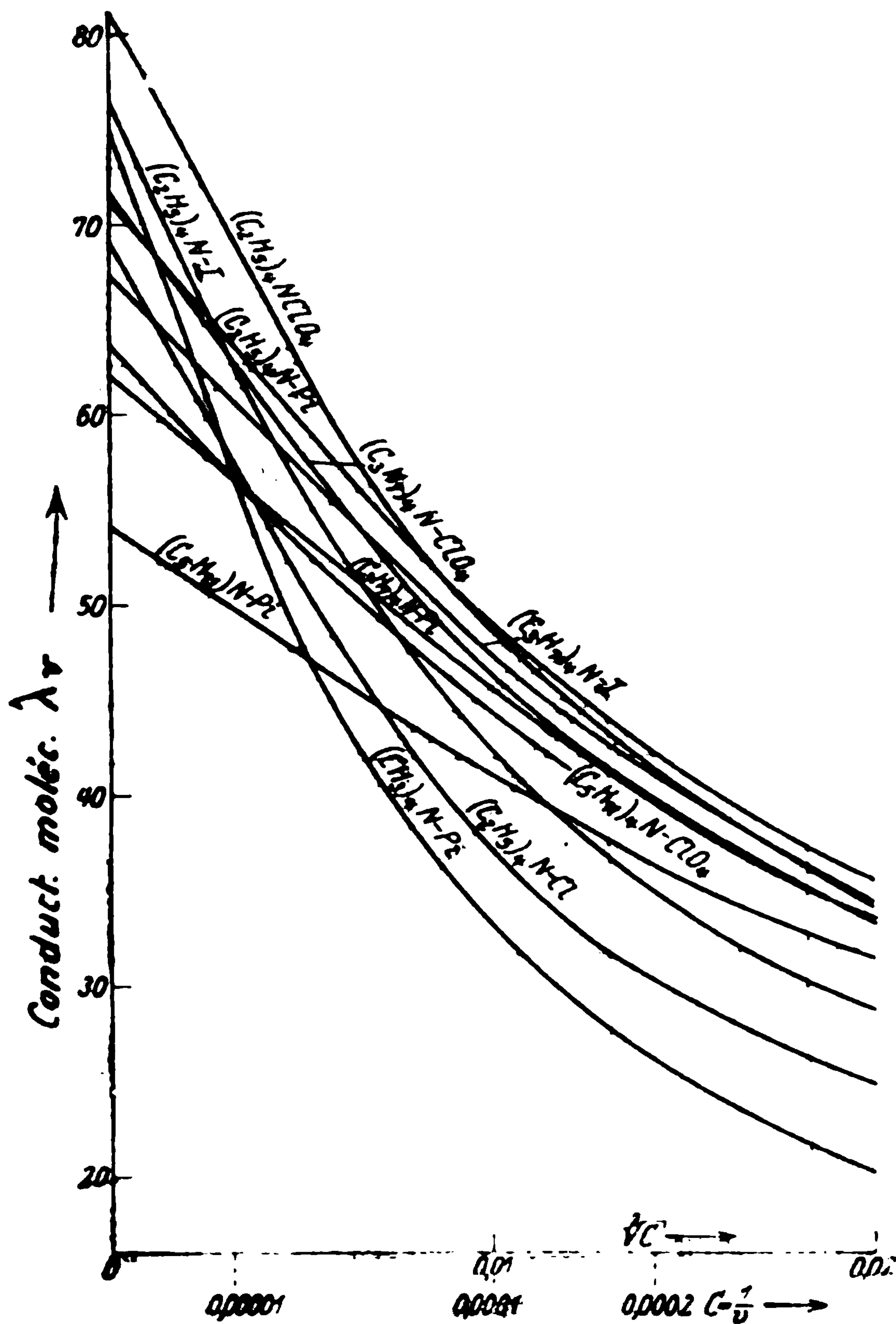


Fig. 13.

Conductibilités limites λ_∞ dans le chlorure d'éthylène $CH^2Cl.CH^2Cl$ ($\varepsilon = 10$), $t = 25°$, $v = 2500$ à 200,000 l.

$N(C^2H^5)^4ClO^4$, 81,0. $N(C^2H^5)^4I$, 76,4. $N(C^2H^5)^4$-picrate, 71,3. $N(C^2H^5)^4Cl$, 69,1. $N(CH^3)^4$-picrate, 74,9. $N(C^3H^7)^4ClO^4$, 71,7. $N(C^3H^7)^4I$, 67,3. $N(C^3H^7)^4$-picrate, 62,1. $N(C^5H^{11})^4ClO^4$, 63,6. $N(C^5H^{11})^4$-picrate, 54,0.

$\lambda_\infty - \lambda_v = b\sqrt{c}$: tant que la dilution n'est pas trop grande, la courbe se réduit à une droite et la valeur de λ_∞ peut se déduire facilement par extrapolation.

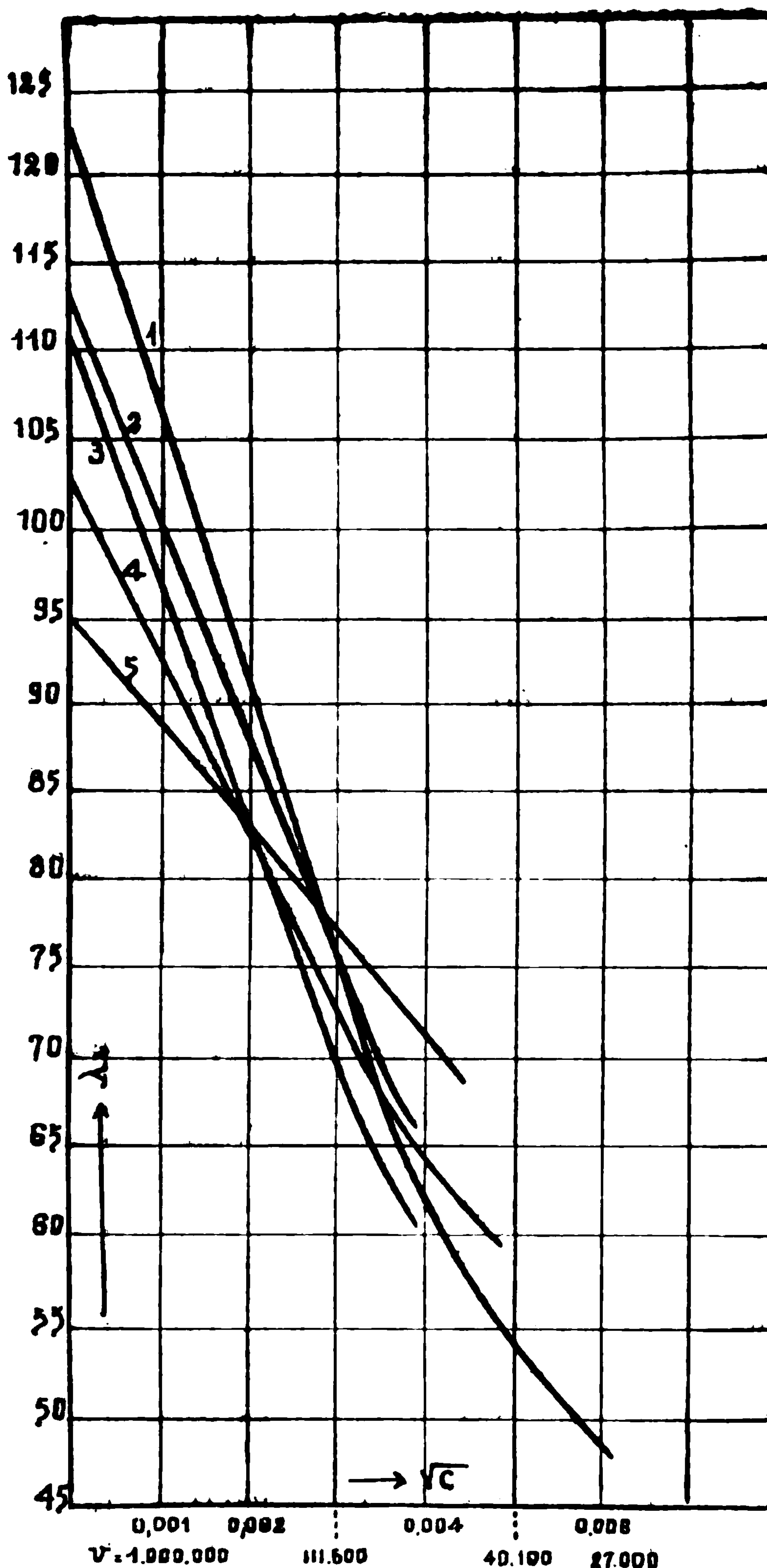


Fig. 14.

Conductibilités limites λ_∞ dans le chlorure d'acétylène CHCl = CHCl ($\varepsilon = 6{,}7$), $t = 25°$, $v = 40\,000$ à 1.000.000 l.

1 : $N(C^5H^{11})^4ClO^4$, 123,0. 2 : $N(C^3H^7)^4OC^6H^2(NO^2)^3$, 113. 3 : $N(C^5H^{11})^4SCN$, 111,5. 4 : $N(C^5H^{11})^4I$, 102,0. 5 : $N(C^5H^{11})^4.OCH^3\ NO^2)^3$, 95,0.

Nous avons aussi entrepris une vérification de la formule par le calcul.

TABLEAU I.

Sel : $N(C^2H^5)^4.\overline{OC^6H^2(NO^2)^3}$. *Acétone*, $t = 25°C$.

$\lambda_\infty = 177,3$ $b = 954,2$ (formule : $\lambda_\infty - \lambda_v = b . \sqrt{c}$)

$V = 1/c$	λ_v mesuré	λ_v calculé	Δ differ.
55240	173.5	173.3	+ 0.2
30120	171.8	171.8	0.0
25090	171.3	171.3	0.0
16910	170.0	170.0	0.0
10600	168.0	168.0	0.0
8969	167.4	167.3	+ 0.1
3869	162.0	162.0	0.0
3027	159.9	159.9	0.0
2134	156.5	156.6	— 0.1
1557	153.3	152.8	+ 0.5
622,7	111.5	139.1	+ 2.4

TABLEAU II.

Sel : $N(C^2H^5)^4.\overline{OC^6H^2(NO^2)^3}$. *Chlorure d'éthylène* $CH^2Cl.CH^2Cl$.

$t = 25°C$. $\lambda_\infty = 71,36$ et $b = 2330$.

$V = 1/c$	λ_v mesuré	λ_v calculé	Δ differ.
190700	65.81	65.93	— 0.12
104000	64.19	64.06	+ 0.13
70130	62.41	62.45	— 0.04
60610	61.82	61.80	+ 0.02
38110	59.22	59.33	0.11
23230	55.94	56.00	— 0.06
20030	54.82	54.79	+ 0.03
19540	54.77	54.60	+ 0.17
17260	53.73	53.53	+ 0.20
15780	53.13	52.71	+ 0.42
13910	51.98	51.50	+ 0.48
8364	47.03	45.63	+ 1.40
4505	41.30	36.54	+ 4.76
2243	34.59	22.05	+ 12.54
1246	29.38	5.25	+ 24.13

Tableau III.

Sel : $\overset{+}{N}(C^3H^7)^4.\overset{-}{O}C^6H^2(NO^2)^3$. *Tétrachlorure d'acétylène* $CHCl^2CHCl^2$

$t = 25°$ C. $\lambda_\infty = 30{,}3$ et $b = 2593$.

$v = 1/c$	λ_v mesuré	λ_v calculé	Δ différ.
385930	26.15	26.1	+ 0.05
268990	25.3	25.3	± 0.0
210020	24.42	24.6	− 0.18
175420	23.9	24.1	− 0.20
135050	23.1	23.2	− 0.10
85206	21.36	21.4	− 0.04
72015	20.6	20.6	± 0.0
64321	20.0	20.1	− 0.1
55721	19.4	19.3	+ 0.1
42804	17.8	17.8	± 0.0
35787	16.9	16.6	+ 0.3

Les tableaux I, II et III montrent, comme les courbes précédentes, l'exactitude de la formule de la racine carrée; les conductibilités varient de 5,25 à 173,5 alors que les dilutions varient de 6227 à 385930 l./mol.; les types de solvants sont très différents : dans un cas nous avons pris l'acétone, alors que, dans les deux autres cas, nous avons pris deux hydrocarbures chlorés, c'est-à-dire deux de ces composés qualifiés « non ionisants ». Mais il y a plus, et je désire appeler ici l'attention sur un phénomène intéressant; en examinant les tableaux précédents, nous remarquons que les dilutions auxquelles se produisent des écarts systématiques entre les valeurs mesurées et calculées de λ varient d'un solvant à l'autre. Par exemple, dans la solution acétonique, ces écarts commencent à la dilution $v = 2000$ tandis que pour les deux hydrocarbures chlorés, cette dilution caractéristique se trouve respectivement aux environs de 20000 et 42800 l./mol. Eu cherchant à établir une relation entre cette dilution et la constante diélectrique ε des solvants, nous avons trouvé les résultats inscrits dans le tableau IV.

Nous pouvons conclure :

1° Que la courbe représentant λ_v en fonction de v se rapproche d'autant plus d'une ligne droite que plus grande est la constante diélectrique ε du solvant.

2° La dilution v à laquelle la courbe cesse d'être une droite peut être déterminée approximativement par la formule $v = \left(\frac{270}{\varepsilon}\right)^3$. Il est alors évident que, pour les solvants très peu ionisants, cette

TABLEAU IV.

Dissolvant	Sel	La validité de la $\sqrt{c}$-formule commence à la dilution v	Const. diélectr. ε	Valeur $v_{calc.}$ d'après $v = \left(\frac{270}{\varepsilon}\right)^3$
CH^3OH alcool méthylique	$N(C^2H^5)^4$-picrate	> 500 lit.	32-34	600-500 lit.
C^2H^5OH alcool éthylique	»	1400	24	1420
$CH^3.CO.CH^3$ acétone	»	2100	21	2120
$CH^3.CO.C^6H^5$ acétophénone	KI	> 2100	18	3300
$CH^2.Cl.CH^2Cl$	$N(C^2H^5)^4$-picrate	20000	10	19700
$CHCl^2.CHCl^2$	$N(C^3H^7)^4$-picrate	37000	8.1	37000
$CHCl=CHCl$	$N(C^3H^7)^4$-picrate	≥ 67000	6.7	65500
H^2O eau	MX	< 100	80	> 38

dilution critique sera très grande. Par exemple, pour le chloroforme elle sera $v = \left(\frac{270}{4,95}\right)^3 = 162\ 000$ et pour le benzène $v = \left(\frac{270}{2,1}\right)^3 =$ 1870000 l./mol.

La portion de la courbe $\lambda = f(v)$ qui se réduit à une droite représente le domaine où les propriétés des électrolytes dissous sont les plus simples, au moins en ce qui concerne la grandeur de la dissociation, la formation et la mobilité des ions normaux.

Il n'est sans doute pas inutile de répéter qu'il s'agit, dans tous les cas, de solutions très diluées; toutes les régularités empiriques se rapportent uniquement à cette catégorie de solutions.

Le degré de dissociation classique $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$.

Revenant au problème fondamental de la détermination de la *conductibilité limite* λ_{∞}, je crois que les exemples donnés plus haut montrent avec évidence la validité de la formule de la racine carrée $\lambda_{\infty} - \lambda v = b\sqrt{c}$; il en résulte que le problème des solutions non aqueuses ne se pose plus comme autrefois : la science dispose maintenant de renseignements numériques aussi précis que pour les solutions dans l'eau, et de plus, ces renseignements numériques s'étendent à un domaine de dilutions inconnu pour les solutions aqueuses, et se rapportent à des solvants très nombreux et ayant une constitution chimique très différente de celle de l'eau. Par cela même, un nouveau facteur entre en jeu en électrochimie, savoir le rôle du solvant, dénommé autrefois « indifférent », et de sa nature chimique.

De plus, aux sels inorganiques, empruntés ordinairement à la série des sels alcalins (sodium, potassium, lithium), on peut substi-

tuer les sels d'ammonium substitués; l'utilisation de tels sels typiques dont la structure peut être modifiée indéfiniment par l'emploi de radicaux divers, permet d'étudier l'influence de la masse, du volume, de la nature chimique, et de la position relative des groupements introduits dans les cations d'ammoniums substitués: on peut dire que les recherches sur la conductibilité des sels dans les solutions non aqueuses apportent un nouveau procédé d'étude de la constitution chimique des radicaux en chimie organique.

L'état actuel des recherches sur la conductibilité des solutions non aqueuses permet de contredire les opinions pessimistes de certains savants, tels que F. Kohlrausch qui, en 1916, disait : « C'est seulement dans des cas exceptionnels qu'on arrive à une valeur limite de la conductibilité) » « La loi de la mobilité indépendante des ions ne se vérifie qu'approximativement ». (Kohlrausch et Holborn, *Das Leitvermögen der Elektrolyte*, IIe édition, 1916, p. 110); c'est pour cette raison que ces auteurs ont totalement négligé, dans leur travail, les recherches sur les solutions non aqueuses. De même, en ce qui concerne ces solutions, un autre auteur bien connu a formulé son pessimisme de la manière suivante : « En général, dans le cas des solutions non aqueuses, les résultats numériques sont si peu nombreux et, dans certains cas, si contradictoires, qu'on ne peut rien établir de définitif à ce sujet « (W. C. Mc Lewis, *A system of Physical Chemistry*, vol. II, p. 223; 1925).

Permettez-moi de vous assurer qu'il est maintenant possible de réunir des renseignements abondants sur l'état d'ionisation, c'est-à-dire sur le degré de dissociation $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$ parce que des valeurs exactes de λ_v et de λ_∞ ont été déterminées en grand nombre. Montrons tout d'abord que, pour un même solvant — l'acétone — les degrés de dissociation de divers sels à la même dilution sont comparables

TABLEAU V.

Dissolvant : Acétone, $t = 25°$. Degré de dissociation $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$

Dilution v	Picrate de $N(C^2H^5)^4$	$N(C^2H^5)^4I$	$N(C^2H^5)^4ClO^4$	KI	NaI
50000..........	0.976	0.973	0.975	0.976	0.975
20000..........	0.962	0.955	0.961	0.963	0.963
10000..........	0.946	0.936	0.944	0.947	0.947
5000..........	0.924	0.910	0.921	0.926	0.925
2000..........	0.879	0.852	0.876	0.883	0.882

(Cf WALDEN, ULICH et BUSCH, *Zeit. f. physik. Ch.* (1926), t. **123**, p. 452.

Faisons ensuite la comparaison des degrés de dissociation de sels analogues dans différents solvants :

Le tableau ci-dessous montre l'influence sur le degré de dissociation (défini d'après la théorie classique d'Arrhénius), de la dilution et de la constante diélectrique ε du solvant (Tableau VI).

1. Le degré de dissociation α croît, dans tous les solvants, avec la dilution v.

2. Le même degré α correspond, dans différents solvants, à des dilutions v_x différentes.

3. Ces dilutions v_x sont d'autant plus grandes que la constante diélectrique du solvant est plus petite.

4. Il en résulte que le pouvoir ionisant des solvants non aqueux est généralement déterminé par leur constante diélectrique ε.

5. Enfin, on a approximativement $\varepsilon \sqrt[3]{v} = c^{te}$ lorsque le degré de dissociation est pratiquement le même, et quand il s'agit de solutions étendues de sels binaires forts.

Le tableau suivant montre que, contrairement à l'opinion de Kohlrausch (citée plus haut) la loi de l'indépendance de la mobilité des ions s'applique aux solutions non aqueuses; dans ce tableau, les nombres désignent la conductibilité limite λ_∞, obtenue par extrapolation au moyen de la formule $\lambda_\infty = \lambda_v + b\sqrt{c}$ (Tableau VII).

Tableau VII. *La loi de Kohlrausch.*

I. *Dissolvant* : alcool méthylique CH^3OH, $t = 25°$

(Frazer et Hartley, *Proc. R. Soc.*, 1925, t. **109**, p. 351.)

		Li^+		Na^+		K^+		Rb^+		Cs^+
	$\Delta =$		6.05		8.10		3.60		4.95	
Cl^-...	$\lambda_\infty =$	90.9		96.95		105.05		108.65		113.60
		> 9.35		> 9.50		> 9.50		> 9.50		> 9.35
NO^{3-}.	$\lambda_\infty =$	100.25		106.45		114.55		118.15		122.95
			6.20		8.10		3.60		4.80	

II. *Dissolvant* : Pyridine C^5H^5N, $t = 50°$.

(Dutoit et Duperthuis, *J. chim. phys.*, 1908, t. **6**, p. 699.)

		Na^+		K^+
			7	
I^-............	$\lambda_\infty =$	100		107
		> 4		> 3
SCN^-.........	$\lambda_\infty =$	104		110
			6	

Tableau VI. *Les degrés de dissociation* des sels binaires et forts $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$

Dissolvant	Dilution correspondante v (du sel), $t = 25°$.	Constante diélectr. ε_{25}	$\varepsilon\sqrt[3]{v}$ = const.	
	Premier exemple : $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots$ **0.976–0.970** = const.			
Eau H^2O (18°)	800 (KI, Kohlrausch)	81.1	753	Moyenne 760
Nitrométhane CH^3NO^2.	7500 (KI, Philip)	39	763	
Alcool méthylique CH^3OH	12000 ($N(C^2H^5)^4$-picrate)	32 (33)	733 (756)	
	12400 (KBr, Hart.-Frazer)		740 (764)	
Acétone CH^3COCH^3	50000 (KI, etc.)	21	774	
Acétonitrile CH^3CN	9500 ($N(C^2H^5)^4$-picrate)	36	762	
	Second exemple : le degré de dissociation est $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots$ 0.924 = const.			
Eau H^2O (18°)	68 (KCl, Kohlrausch)	81.1	331	Moyenne 348
Furfurol	500 ($N(C^2H^5)^4I$)	42	333	
Nitrométhane	800 (KI, Philip)	39	362	
Nitrobenzène	1200($N(C^3H^7)^4I$)	34	363	
Alcool méthylique	1000 ($N(C^2H^5)^4$-picrate)	32 (33)	320 (330)	
	1250 ($N(CH^3)^4Cl$)		345 (356)	
Epichlorhydrine	3800 ($N(C^3H^7)^4I$)	22.4	349	
Acétone	4800 (KI, NaI, etc.)	21	354	
Méthyléthylcétone $CH^3COC^2H^5$	7692 (KI, Philip)	18	355	
Acétonitrile CH^3CN	1000 ($N(C^2H^5)^4$-picrate)	36	360	
	Troisième exemple : $\alpha_1 = \alpha_2$ … 0.88–0.89 = const.			
Eau H^2O (18°)	$\gtrless$ 32 (NaCl, Kohlrausch)	81.1	258	Moyenne 267
Furfurol	265 ($N(C^2H^5)^4I$)	42	269	
Nitrométhane	335 (KI, Philip)	39	271	
Acétonitrile	405 ($N(C^2H^5)^4$-picrate)	36	266	
Alcool méthylique	500 ($N(CH^3)^4Cl$)	32 (33)	255 (262)	
	580 (KI, Philip)		267 (275)	
— éthylique	1400 (NaCl, etc.)	24	269	
Epichlorhydrine	1600 ($N(C^3H^7)^4I$)	22.4	262	
Acétone	2000 (KI, NaI), etc.	21	265	
Méthyléthylcétone	3500 (KI, Philip)	18	273	
Benzylnitrile C^7H^7CN	7000 ($N(CH^3)^4I$)	14.4	275	
Alcool amylique, iso	30000 (NaI, Kraus)	10.8 Drude	267	

III. *Dissolvant* : Ammoniac liquide NH^3, $t = -33°$.

(Kraus et Bray, *J. Amer. chem. Soc.*, 1913, t. **35**, p. 1368. Nous citons les valeurs originales, d'après la correction des auteurs.)

	Na^+		K^+		NH^{4+}
Cl^-..........	309		—		310
	> 7				> 7
Br^-..........	302		340		303
		Δ = 38		37	
I^-...........	301		339		302
		Δ = 38		37	
NO^{3-}........	301		339		302
		Δ = 38		37	

IV. *Dissolvant* : Acétonitrile CH^3CN, $t = 25°$.

(Walden, *Zeit. physik. Ch.*, 1905, t. **54**, p. 185.)

	Na^+		K^+
I^-..................	190	8	198
	> 17		> 17
SCN	207	8	215

V. *Dissolvant* : Epichlorhydrine $CH^2.CH.CH^2Cl$ (pont O entre CH^2 et CH), $t = 25°$.

(Walden, *Zeit. physik Ch.*, 1905, t. **54**, p. 216.)

	Cl^-		Br^-		I^-
$N(CH^3)^{4+}$	64.5	3.5	68.0	0.2	68.2
	> 4.3		> 4.2		> 4.2
$N(C^2H^5)^{4+}$........	60.2		63.3		64.0
		3.4		0.2	

VI. *Dissolvant* : Acétone CH^3COCH^3, $t = 25°$.

(Walden, Ulich et Busch, *Zeit. physik Ch.*, 1926, t. **123**, p. 465.)

		Perchlorate-ion ClO^{4-}		Picrate-ion $C^6H^2(NO^2)^3O^-$	
$N(C^2H^5)^{4+}$......................		177.3	Δ = 31.4	208.7	
	Δ = 9.7				9.8
$N(CH^3)^{4+}$..........................		187.0	Δ = 31.5	218.5	
	18.0				11.2
(Diphényl-guanidinium)$^+$......		176.0	Δ = 31.3	207.3	

VII. *Dissolvant* : Chlorure d'éthylène $CH^2Cl.CH^2Cl$, $t = 25°$.
(Walden et Busch, *Zeit. physik. Ch. Abt. A.*, 1929, t. **140**, p. 116.)

$\Delta = -9.7$ (picrate – perchlorate, $N(C^2H^5)^{4+}$)

Cation :	Anion : Picrate.		Iode I^-.		Perchlorate ClO^{4-}	
$N(C^2H^5)^{4+}$	71.3	5.1	76.4	4.6	81.0	
	$\Delta = 9.2$		9.1		9.3	
$N(C^3H^7)^{4+}$	62.1	5.2	67.8	4.4	71.7	
	8.1				8.1	
$N(C^5H^{11})^4$	54.0		—		63.6	

$\Delta = -9.6$ (picrate – perchlorate, $N(C^5H^{11})^4$)

La validité de la loi est ainsi démontrée pour l'eau et 7 dissolvants correspondant à 8 types chimiques différents, un nombre considérable de sels binaires, organiques et inorganiques et à des températures allant de 50° à — 33°.

Variations de la conductibilité limite λ_∞ *avec la nature du dissolvant (et avec la température). Les régles* $\frac{d}{dt}(\lambda_\infty \eta) = 0$ et $\lambda_\infty \eta = c^{te}$.

L'étude de la conductibilité dans les solvants non aqueux a encore mis en évidence une nouvelle régularité. Quand on examine, pour les solutions aqueuses de sels binaires, par exemple, les valeurs de la conductibité limise λ_∞, on constate qu'elles dépendent de l'électrolyte, mais restent du même ordre de grandeur ; ainsi λ_∞ varie de 80 à 135 quand ou va de LiF à CsBr en passant par LiBr et CsCl ; les acides forts et les bases fortes dunnent des valeurs plus grandes (380 pour HCl et 218 pour KOH) mais qui restent du même ordre. L'aspect est totalement changé si on considère les valeurs de λ_∞ relatives à un même sel, par exemple l'iodure de potassium KI, dans des solvants nou aqueux divers, Voici quelques-unes de ces valeurs (tableau page 28).

Il est évident d'après cela qu'un mêmo ion possède des mobilités très différentes suivant le solvant. Quelle est la cause de cette variabilité de λ qui, pour un même sel, peut passer de 26,3 à 339 ?

En 1905, l'état de ce problème était le suivant : comparant les conductibilités λ_v de NaI en solution daus le nitrobenzène et le benzonitrile, H. Jahn (*Grundriss der Elektrochemie*, p. 295, 1905) concluait que ces deux solvants « donnent des solutions relativement bonnes *conductrices*, ce qu'on pouvait prévoir par suite de la valeur élevée de leurs *constantes diélectriques* ». Citant les recherches de Kahlenberg et Schluudt [*Journ. of Physic. Chem.*, t. 3, p. 12, 457 (1899)], le même auteur disait (*loc. cit*) : .., « dans la plupart des cas, il résulta que les dissolvants ayant une *constante diélectrique* élevée donnent des solutions *conductrices* ». En d'autres termes, la valeur de la *conductivité* d'une solution serait liée à celle de la *constante diélectrique* du solvant ; c'est là une idée

Iodure de potassium KI, les conductivités limites λ_∞ à $t = 25°$.

Dissolvants..	H^2O	CH^3OH	C^2H^5OH	NH^3
λ_∞...........	151.2 (1)	114.9 (2)	48.5 (3)	339 (4) ($t = -33°$)
Dissolvants..	H.CONH^2	CH^3>CO C^6H^5/	CH^3CN	$CH^3CO.CH^3$
λ_∞...........	26.3 (5)	39.8 (6)	198 (7)	185.6 (8)
Dissolvants..	$CH^3CO.C^2H^5$	CH^3NO^2	Furfurol	C^6H^5CN
λ_∞...........	112	123.8 (9)	43.1 (10)	52.1 (11)

(1) Philip et Courtman, *Journ. of Chem. Soc.*, 1910, vol. 97, p. 1261.
(2) Frazer et Hartley, *l. c.*.
(3) Turner, *Amer. Chem. Journ.*, 1910, t. 40, p. 558.
(4) Kraus et Bray, 1913, *l. c.*
(5) H. C. Jones, Davis et Putnam, *Journ. of Frankl. Inst.*, 1915, t. **230**, p. 16.
(6) Morgan et Lammert, *Journ. Amer. Chem. Soc*, 1924, t. **46**, p. 1117.
(7) Walden, *l. c.*
(8) Walden, Ulich et Busch, *l. c.*
(9) Philip et Oukley, *Journ. of Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 1189.
(10) Getman, *Journ. of Physic. Chem.*, 1924, t. **28**, p. 212.
(11) Martin, *Journ. of Chem. Soc.*, 1928, p. 3270.

totalement fausse : d'après la règle de Thomson-Nernst la constante, diélectrique doit être reliée à la *force ionisante* du solvant (c'est-à-dire au degré de dissociation $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$), mais jamais à la conductibilité λ_v elle-même. Ne serait-il pas possible, cependant, d'établir une relation entre la conductibilité et la structure du solvant, par exemple, sa viscosité? Le même auteur répond : « En ce qui concerne la relation entre les mobilités des ions et la composition chimique du solvant, il n'est pas possible de dire quelque chose » (*lot. cit.*, p. 185).

Ceci dit, permettez-moi de rappeler mes recherches relatives à la conductibilité et à la viscosité des solutions non aqueuses [*Zeit. physik. Chem.* (1903), t. **46**, p. 103; (1905), t. **54**, p. 129; (1906), t. **55**, p. 207]. M'appuyant sur l'examen de 30 solvants avec le sel typique $N(C^2H^5)^4I$ à 0 et 25°, dans un domaine étendu de dilution, allant de $v = 100$ à $v = \infty$, il m'était possible de préciser les points suivants :

1° La fluidité $\left(f = \frac{1}{\eta}\right.$, inverse de la viscosité$\left.\right)$ et la conductibilité électrique varient de la même façon avec la *température*.

2° Si l'on emploie un même électrolyte [$N(C^2H^5)^4I$], le produit de

la viscosité η par la conductibilité limite λ_∞ est indépendant de la nature du solvant ainsi que de la température t : $\frac{d(\lambda_\infty \cdot \eta)}{dt} = 0$ [*loc. cit.*, p. 249 (1906)].

Le tableau VIII montre, d'après des recherches ultérieures, la validité de cette règle en ce qui concerne le sel $N(C^2H^5)^4OC^6H^2(NO^2)^3$.

Le produit $\lambda_\infty \eta = 0{,}563$ est constant pour des solvants très différents, avec des viscosités allant de $\eta = 0{,}01796$ à $\eta = 0{,}002559$, des conductibilités variant de 31.2 à 218.6 et des températures comprises entre 0 et 100°.

Cette règle peut être utilisée pour la résolution d'un problème important, celui qui concerne la *vitesse des ions* $l_{an.}$ et $l_{cat.}$ dans les solutions non aqueuses et pour des dilutions infinies. Cette détermination est en général extrêmement difficile. La méthode classique, c'est-à-dire l'emploi des « nombres de transport » $n_{an.} = \frac{l_{an.}}{\lambda_\infty}$ n'est apphcable que dans les cas particuliers de solutions assez concentrées et ayant une conductibilité élevée, et les résultats expérimentaux obtenus par divers savants diffèrent considérablement. Les exemples suivants illustrent ce caractère d'inconstance qui existe même dans le cas des solutions méthanoliques si étudiées par les électrochimistes pendant une trentaine d'années :

Dissolvant : CH^3OH, $t = 25°$. *Vitesse des ions.*

Li^+...	29.8 (Carrara, 1903)	Na^+....	39.9 (Carr.)
	41.3 (Dempwolff, 1905)		47.2 (Dempw.)
	39.6 (Hartley et Frazer, 1925).		45.7 (H. et Fr.)
			49.4 (Goldsch., 1924)
Cl^-......	52.9 (Carrara, 1903)	NO^{3-}..	54.9 (Dempw.)
	42.2 (Dempw., 1905)		42 (Isgarischew, 1912)
	51.3 (H. et Fr. 1925)		60.8 (H. et Fr.)
	54.7 (Goldsch., 1924)		

Dissolvant : C^2H^5OH.

Na^+.......	14.5 (Godlewski, 1904).......	$t = 18°$
	13.1 (Goldschmidt, 1915).....	$t = 25°$
	21.9 (Walden et Ulrich, 1926).	$t = 25°$
	24 (Drucker, 1926).........	$t = 25°$
	21.8 (Goldschmidt, 1924)	

H^+..	32.1 (Godlewski, 1904)		Cl^-..	23.8 Godlewski).....	$t = 18°$
	38.5 (Bredig, 1911)...			33.4 (Goldschm).....	$t = 25°$
	56 (Goldschm.)....			21 (Drucker).......	$t = 25°$
	63.4 (Drucker).......			21.4 (Wald. et Ul.)...	$t = 25°$
	64.5 (Goldsch., 1924)			24.5 (Goldsch., 1924)	

Ce point étant établi, revenons à la règle $\lambda_\infty \eta =$ Const. $= k$. Nous

TABLEAU VIII.

Picrate de tétréthylammonium $N(C^2H^5)^{4+}4.[OC^6H^2(NO^2)^3]^-$.

Dissolvant	t°	λ_∞	η	$\lambda_\infty \eta$
Eau H^2O	0°	31,2 (1)	0.01796 (4)	0.560
	18	53.3 »	0.01056	0.563
	100	197.0 »	0.00284	0.560
Alcool méthylique	0°	72.5 (2)	0.00792 (2)	0.574
	25	102.9 »	0.00546 (5)	0.562
	56	153.4 »	0.00371 (6)	0.569
Alcool éthylique	0°	32.0 »	0.01778 (7)	0.567
	25	51.5 »	0.01096 (*)	0.565
	56	88.7 »	0.006355	0.564
Acétone	0°	141.4 (3)	0.003962 (3)	0.560
	25	177.3 »	0.003158 »	0.560
	50	218.6 »	0.002559 »	0.559
Chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$	25°	71.4	0.007853 (8)	0.560
	0	49.4	0.011328	0.560
	50	95.2	0.005844	0.556
Acétonitrile (9) CH^3CN	0°	127.0	0.004426	0.562
	25	163.8	0.003438	0.563
	50	203.6	0.002753	0.561
			Valeur moyenne....	0.563 = Cte

La valeur moyenne $\lambda_\infty . \eta = 0.563$ se rapporte aux dissolvants d'une structure différente, aux valeurs de la viscosité $\eta = 0.01796$ à 0.002559, aux conductibilités $\lambda_\infty = 31.2$ à 218.6, et aux températures $t = 0°$ à 100°C.

(1) WALDEN und ULICH, *Zeitschr. physik. Ch.*, 1923, t. 106, p. 77.
(2) WALDEN, ULICH and LAUN, *ib.*, 1924, t. 114, p. 295.
(3) WALDEN, ULICH and BUSCH, *ib.*, 1926, t. 123, p. 429.
(4) BINGHAM und WHITE (comp. note 7).
(5) LEWIS, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1925), t. 47, p. 626.
(6) VÖLLMER, 1894.
(7) BINGHAM and JACKSON, 1917, *Sc. Papers, Bur. Stand*, n. 298.
(8) WALDEN et BUSCH, *Zeitschr. phys. Ch.*, 1928, t. 140, p. 116.
(9) *Mesures inédites*, 1929.
(*) $\eta^{25} = 0.01065 - 0.1108$ (*J. Ch. Soc*, 1919. 1928.

l'écrirons de la façon suivante : Si $\lambda_{\infty} = l_{an.} + l_{cat.}$ et si on pose $l_{an.}\eta = k_1$, $l_{cat.}\eta = k_2$, on a ;

$$(l_{an.}\eta + l_{cat.}\eta) = \lambda_{\infty} . \eta = k_1 + k_2 = K$$

Nous supposerons alors que si la conductibilité limite λ_{∞} est la somme des vitesses du cation $l_{cat.}$ et de l'anion $l_{an.}$ et si le produit $\lambda_{\infty}\eta$ est *indépendant de la température et de la nature du solvant*, les *vitesses des deux ions obéissent à la même règle* (Walden, *Zeit. anorg. und allgem. Chem.*, t. **113**, p. 113 (1920) et *Elektrochemie der nichwässer. Lösungen*, Leipzig, 1923-1924, p. 185], Ajoutons qu'il faut que les *ions* soient *gros et complexes* [Walden, *Bull. Acad. Imp. de Sc.. Petersb.*, t. **913**, p. 572 et *Das Leitvermögen der Lösungen*. Leipzig, 1924, t. **I**, p. 354]. Cette hypothèse permet de calculer la vitesse d'un ion à une température quelconque et dans un solvant quelconque pourvu que la grandeur du produit $l\eta$ soit connue, ainsi que la viscosité η^t_x à la température ou pour le solvant considérés, car :

$$l\eta = l^t_x \eta^t_x \quad \text{ou} \quad l^t_x = \frac{l\eta}{\eta^t_x}$$

Mais comment déterminer séparément la vitesse de chaque ion sans le secours des nombres de transport de Hittorf ? La méthode employée fut la suivante : Considérons le picrate de potassium $C^6H^2(NO^2)^3OK$ et déterminons sa conductibilité moléculaire limite en solution *aqueuse*, à la température $t = 18°$. On trouve la valeur $\lambda^{18}_{\infty} = 89.6 \pm 0.3$ (Walden et Ulich). Or, la vitesse du cation potassium dans l'eau est bien connue et égale à 64.5. Par simple soustraction, nous trouvons la vitesse de l'anion picrate :

$$l^{18}_{Pi} = (89,6 \pm 0,3) - 64,5 = 25,1 \pm 0,3$$

On a adopté la valeur $l^{18}_{Pi} = 25,3$, et on en conclut : $l^{18}_{Pi}\eta^{18}_{H^2O} = 25,3 \times 0,01056 = 0,267$. C'est cette valeur pour l'anion picrate $l_{Pi}\eta = 0.267$ qui sert de base à tous les calculs ultérieurs. Le choix de cet anion a été dicté par des raisons d'ordre pratique. L'acide picrique est, en solution aqueuse, un acide fort, et ses sels sont bien cristallisables et solubles dans des solvants organiques divers. L'anion picrique $C^6H^2(NO^2)^3O$ est coloré en jaune, ce qui permet d'apprécier grossièrement, par l'intensité de la coloration, l'état de dissociation d'un picrate dissous, et par suite le pouvoir ionisant du solvant. Enfin, cet anion organique est suffisamment gros et, d'après ce qui est généralement admis, ne doit pas être *solvaté*. En conséquence, nous avons supposé que cet ion se comporterait, dans les solutions non aqueuses, d'une façon simple et normale.

Ayant déterminé la valeur de $l\eta$ pour l'anion picrique, nous pouvons procéder à la même détermination pour un cation suffisamment gros, par exemple le cation *tétréthylammonium*, Les mesures sur le picrate de tétréthylammonium nous avaient donné, pour les solutions aqueuses à la température $t = 18°C$, la valeur $\lambda^{18}_{\infty} =$

53,2 ± 0,2. En en retranchant la vitesse de l'anion picrique 25,3, nous trouvons pour la vitesse du cation $N(C^2H^5)^{4+}$, la valeur 27,9 ± 0,2; nous avons adopté $l^{18}_{N(C^2H^5)^4} = 28.0$, d'où le produit : $l^{18}_{N(C^2H^5)^4}\, \eta^{18}_{H^2O} = 28.0 \times 0,01056 = 0,296$. En additionnant les deux valeurs $l_{an.}\,\eta$ et $l_{cat.}\,\eta$, nous retrouvons la valeur $\lambda_\infty \eta$; en effet, 0,267 + 0,296 = 0,563 (Cf. la valeur moyenne de $\lambda_\infty \eta$ donnée plus haut) (Cf. p. 30).

A l'aide de ces deux valeurs : 0,267 (anion picrique) et 0,296 [cation $N(C^2H^5)^{4+}$], valeurs qui sont indépendantes — dans les conditions habituelles des expériences — du solvant et de la température, nous pouvons déterminer les vitesses des différents ions, dans les solutions non aqueuses et pour des températures comprises entre 0 et 100° pourvu que nous connaissions la conductibilité limite λ_∞ des sels contenant l'un de ces deux ions prototypes. Donnons quelques exemples du procédé employé.

1° Dissolvant : *alcool méthylique* CH^3OH à $t = 25°$. Quelles sont les vitesses des ions picrique et tétréthylammonium ? Notre règle nous donne la relation $l^t_x = \frac{l\eta}{\eta^t_x}$. Or, la viscosité de l'alcool méthylique à $t = 25°$ est $\eta^t = 0,00546$. Donc :

Pour l'anion picrique dans l'alcool méthylique $l^{25} = \frac{0,267}{0,00546} = 48,9$

Pour le cation $N(C^2H^5)^{4+}$ $l^{25} = \frac{0,296}{0,00546} = 54,1$.

Le calcul donne donc, pour la conductibilité moléculaire du picrate de tétréthylammonium dans l'alcool méthylique à 25° ; $\lambda^{25}_\infty = l_{an.} + l_{cat.} = 48,9 + 54,1 = 103,0$. La mesure directe a donné la valeur $\lambda^{25}_\infty = 102,9 \pm 0,2$ [Walden, Ulich et Laun, *Zeit. physik. Chem.* (1924), t. **114**, p. 295].

Pour le picrate de sodium $C^6H^2(NO^2)^3ONa$, dans les mêmes conditions, on a trouvé $\lambda^{25}_\infty = 95$ (mesures de Goldschmidt extrapolées d'après la règle de la racine carrée). Il en résulte, pour la vitesse du cation sodium, dans l'alcool méthylique et à 25°, la valeur $l_{NA} = 95 - 48,9 = 46,1$. Nous adopterons la valeur *46*. En appliquant cette valeur aux mesures exactes de Frazer et Hartley (*loc. cit.*) nous trouvons successivement les vitesses suivantes (Voir p. 33).

L'accord est remarquable entre les vitesses calculées et celles données par Frazer et Hartley. Il n'est pas sans intérêt de rappeler que ces deux séries de vitesses ont été déterminées d'une façon totalement différente. Dans le cas des recherches de Frazer et Hartley, c'est la mesure directe du nombre de transport de l'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool méthylique qui sert de base à la détermination de la vitesse des ions ; notre point de départ, au contraire, était l'anion picrique en solution aqueuse et la règle $l_{Pi}\,\eta = 0,267 = \text{Const}^{te}$.

2° Dissolvant : *alcool éthylique*, à $t = 25°$. La viscosité de l'alcool éthylique à 25° est $\eta^{25} = 0,01096$. Notre formule donne alors la vitesse de l'anion picrique $l^{25}_{Pi} = \frac{0,267}{0,01096} = 24,4$ et celle du cation

Sels	λ_{∞}^{25} (Fr. et H.)	Vitesses calculées des ions				
NaCl.............	97.0,	en conséquence le Cl^--ion	= (97.0–46)	= 51.0	(Frazer et Hartley donnent	51.3)
NaBr.............	101.5,	— le Br^- —	= (101.5–46)	= 55.5	— — —	55.5)
KBr..............	109.4,	— le K^- —	= (109.4–55.5)	= 53.9	— — —	53.8)
KI...............	114.9,	— le I^- —	= (114.9–53.9)	= 61,0	— — —	61.0)
KNO^3.............	114.6,	— le NO^{3-} —	= (114.6–53.9)	= 60.7	— — —	60.8)
$LiNO^3$............	100.25,	— le Li^+ —	= (100.25–60.7)	= 39.6	— — —	39.0)
$AgNO^3$............	113.0,	— le $Ag^·$ —	= (113.0–60.7)	= 52.3	— — —	52.2)
LiCl.............	90.9,	— le Li^+ —	= (90.9–51)	= 39.9	— — —	39.6)
HCl..............	193.5,	— le H^+ —	= (193.5–51.0)	= 142.5	— — —	142.2)

$N(C^2H^5)^{4+}$: $l^{25}_{N(C^2H^5)^{4+}} = \frac{0,296}{0,01096} = 27,0$. La somme de ces deux valeurs $l_{Pi} + l_{N(C^2H^5)^4} = \lambda_\infty = 24,4 + 27,0 = 51,4$. Les mesurès antérieures avaient donné, pour le sel $C^6H^2(NO^2)^3ON(C^2H^5)^4$, $\lambda_\infty 51,5$ (*Zeit. physik. Chem*, 1924, t. **114**, p. 295, et la formule $\lambda_\infty \eta = 0,563$ conduit à la valeur $\lambda_\infty = \frac{0,563}{0,01096} = 51,4$. D'autre part, les mesures de Goldschmidt donnent, pour la conductibilité du picrate de sodium $\lambda^{25}_\infty = 46,7$, ce qui donne la vitesse de l'ion sodium, $l_{NA} = 46,7-24,4 = 22,3$. Utilisant alors les résultats numériques de H. Goldschmidt, nous trouvons les vitesses suivantes :

NaI......	$\lambda_\infty = 48.7$.	la vitesse de I^----ion	= (48.7-22.3) =	**26.4**
KI.......	$\lambda_\infty = 50.9$,	K^+	= (50.9-26.4) =	**24.5**
NaCl.....	$\lambda_\infty = 43.5$.	Cl^-	= (43.5-22.3) =	**21.2**
LiCl......	$\lambda_\infty = 39.0$.	Li^+	= (39.0-21.2) =	**17.8**
$LiNO^3$....	$\lambda_\infty = 43.6$.	NO^{3-}	= (43.6-17.8) =	**25.8**
$AgNO^3$...	$\lambda_\infty = 43.0$.	Ag^+	= (43.0-25.8) =	17.2
NaBr.....	$\lambda_\infty = 44.5$.	Br^-	= (44.5-22.3) =	22.2
HCl......	$\lambda_\infty = 83.6$,	H^+	= (83.6-21.2) =	62.4
HBr......	$\lambda_\infty = 85.0$,	H^+	= (85.0-22.2) =	62.8
HI.......	$\lambda_\infty = 89.2$,	H^+	= (89.2-26.4) =	62.8

Enfin, comme dernière illustration, donnons quelques renseignements concernant les solutions acétoniques.

3° Dissolvant : *acétone* à $t = 25°$; viscosité $\eta^{25} = 0,003158$.

La vitesse de l'anion picrique $C^6H^2(NO^2)^3O^-$ est déterminée par le calcul : $l_{Pi} = \frac{0,267}{0,003158} = 84,5$. Utilisant des mesures faites à mon laboratoire (Walden, Ulich et Busch, *Zeit phys. Chem.*, 1926), t. **123**, p. 429), nous déterminons les vitesses suivantes des ions :

λ^{25}_∞ données			l_I vitesse calculée	
$N(C^2H^5)^4$-$OC^6H^2(NO^2)^3$..	177.5	$N(C^2H^5)^{4+}$	(177.5- 84.5) =	**93.0**
$N(CH^3)^4$-picrate........	187.0	$N(CH^3)^4$	(187.0- 84.5) =	102.5
$N(C^3H^7)^4$-picrate........	156.6	$N(C^3H^7)^{4+}$	(156.6- 84.5) =	72.1
Li-picrate.............	155.0	Li^+	(155.0- 84.5) =	70.5
$N(C^2H^5)^4$.I..............	209.0	I^-	(209.0- 93.0) =	116.0
$N(C^2H^5)^4$.Cl...........	198.1	Cl^-	(198.1- 93.0) =	105.1
$N(CH^3)^4$.ClO^4..........	218.5	ClO^{4-}	(218.5-102.5) =	116.0
KI....................	185.6	K^+	(185.6-116.0) =	69.6
NaI..................	184.6	Na^+	(184.6-116.0) =	68.6
1/2 $Ba(ClO^4)^2$..........	201.2	1/2 Ba^{++}	(201.2-116.0) =	85.2

Toutes les régularités que nous venons d'exposer peuvent servir à la résolution de divers problèmes. Exemple : les vitesses du cation K^+ et de l'anion I^- dans l'acétone à $t = 25°$ étant données ($K^+ = 69,6$ et $I^- = 116,0$), quelles sont ces vitesses à la température $t = 50°$? La viscosité de l'acétone à 25°, $\eta^{25} = 0,008158$ et à 50°,

$\eta^{50} = 0,002559$. Par suite d'après la formule $l_x^t = \frac{l\eta}{\eta_x^t}$, nous trouverons :

$$l^{50}_{K^+} = \frac{69,6 \times 0,003158}{0,002559} = 85,9 \quad \text{et} \quad l^{50}_{I^-} = \frac{116,0 \times 0,003158}{0,002559} = 143,2$$

La conductibilité limite à 50° sera $\lambda^{50}_{\infty} = l^{50}_{K^+} + l^{50}_{I^-} = 85,9 + 143,2 = 229,1$

La mesure directe a donné (1926) $\lambda^{50}_{\infty} = 229,2$.

Autre problème. — La conductibilité du même sel, dans l'acétone à la diution $v = 5.000$ et à $t = 25°$ est $\lambda^{25}_{5.000} = 171,8$ et nous désirons connaître cette couductihilité à 50°. La réponse est immédiate. On a $\lambda^{50}_{5.000} = 171,8 \times \frac{0,003158}{0,002559} = 212,0$. La mesure directe a donné $\lambda^{50}_{5.000} = 212,2$.

Le même sel, en solution *alcoolique* et à 25°, est caractérisé par les vitesses $l_{K^+} = 24,5$ et $l_{I^-} = 26,4$, d'où $\lambda^{25}_{\infty} = 24,5 + 26,4 = 50,9$. Quelle est la conductibilité λ^0_{∞} à la température de 0° ? La viscosité de l'alcool est connue : $\eta^0 = 0,01773$ et $\eta^{25} = 0,01096$. On aura donc : $\lambda^0_{\infty} = 50,9 \times \frac{0,01096}{0,01773} = 31,5$. D'après les mesures de Turner (1908) $\lambda^0_{\infty} = 31,8$. D'après nos calculs de vitesses, la conductibilité de l'iodure de sodium NaI est $\lambda^{25}_{\infty} = (22,3 + 26,4) = 48,7$ à 25°. Quelle est la valeur de λ^{18}_{∞} si $\eta^{18} = 0,01241$? On aura :

$$\lambda^{18}_{\infty} = 48,7 \times \frac{0,01096}{0,01241} = 43,0.$$ D'après Dutoit (1906), on a $\lambda^{18}_{\infty} = 42,9$

La mesure directe a donné, pour la solution de chlorure de tétraméthylammonium $N(CH^3)^4Cl$ dans l'alcool méthylique, à la dilution $v = 1.000$ et à 0°, $\lambda^0_{1.000} = 74,6$ (Walden, Ulich et Laun, 1925). Quelle est la conductibilité à la même dilution et à 56° ? On a $\lambda^{56}_{1.000} = \frac{74,6 \times 0,00792}{0,00376} = 157,1$. (Trouvé expérimentalement $\lambda^{56}_{1.000} = 156,9$).

Nous connaissons la conductibilité moléculaire limite du même sel à 25° et voulons connaître cette conductibilité à 0°. Données : $\lambda^{25}_{\infty} = 117$, $\eta^{25} = 0,00546$, $\eta^0 = 0,00792$. On en conclut : $\lambda^0_{\infty} = \lambda^{25}_{\infty} \cdot \frac{\eta^{25}}{\eta^0} = 117 \times \frac{0,00546}{0,00792} = 80,6$. L'expérience donne $\lambda^0_{\infty} = 80,3$.

Tous ces calculs sont fondés sur la validité supposée de la règle suivante : « Dans les *solutions diluées*, le *coefficient de température* est le même pour la *conductibilité* λ_v et pour la *fluidité* $f = \frac{1}{\eta}$ », c'est-à-dire que:

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + \beta t) \quad \text{et} \quad f_t = f_0 (1 + \beta t)$$

ou encore :

$$\beta = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_0 t} = \frac{f_t = f_0}{f_0 t}$$ (P. Walden, *Zeit, physik. Ch.* (1906), t. **55**, p. 246.)

Calcul des nombres de transport :

$$n_{an.} = \frac{l_{an.}}{\lambda_\infty} \quad \text{et} \quad (1 - n)_{cat.} = \frac{l_{cat.}}{\lambda_\infty}$$

Après avoir exposé notre méthode de détermination des vitesses des ions et après avoir donné de nombreux exemples numériques montrant l'accord entre les vitesses calculées et les vitesses mesurées ; il paraît raisonnable d'utiliser ces vitesses calculées à la détermination des nombres de transport des ions. D'une part, en effet, ce calcul peut nous fournir les nombres de transport d'ions quelconques et d'autre part, dans des cas spéciaux, nous pourrons comparer les nombres calculés aux nombres déterminés directement et par suite vérifier l'exactitude de notre méthode de calcul des vitesses.

Donnons d'abord quelques exemples. *Premièrement*, solutions dans l'*alcool méthylique. a*) $AgNO^3$. La vitesse du cation Ag^+ étant 52,3 et la conductibilité de $AgNO^3$, $\lambda_\infty = 113,0$, on obtient, par le calcul $(1\text{-}n)_{Ag} = \frac{52,3}{113,0} = 0,463$ (pour $v = \infty$). Les mesures directes ont donné : 0,42 à 0,44 (Dempwolff, 1902) et 0,421 à 0,465 (solutions diluées, Gibbons et Getman, 1914).

b) Acide chlorhydrique HCl. La conductibilité est $\lambda_\infty = 193,5$; la vitesse calculée de l'ion H^+ est 142,5; il en résulte $(1\text{-}n)_H = \frac{142,5}{193,5} = 0,736$. — Frazer et Hartley ont trouvé, par la mesure directe $(1\text{-}n)_H = 0,736$.

Deuxièmement. Solutions alcooliques. a) Pour l'*acide chlorhydrique* HCl, nous avons les données suivantes : conductibilité limite $\lambda^{25}_\infty = 83,6$; vitesse calculée du cation H^+, 62,8. Le nombre de transport de ce cation est donc : $\frac{62,8}{83,6} = 0,751$. — Harned et Fleysher (1925) donnent la valeur 0,753, alors que Lapworth (1915) déduisait de ces recherches la valeur $H^+ = 0,79\text{–}0,73$.

b) *Iodure de potassium* KI. Les résultats numériques donnés plus haut nous donnent la conductibilité $\lambda^{25}_\infty = 50,9$ et la vitesse calculée de l'anion $I^- = 26,4$; le nombre de transport est donc : $n_I = \frac{26,4}{50,9} = 0,519$. Lenz (1882) a trouvé $n_I = 0,514$.

D'après les mesures électrométriques de Partington et Isaacs (*Trans. Faraday. Soc*, 1929, t. **25**, p. 53) les nombres de transport dans l'alcool seraient, pour l'iodure de potassium $n_I = 0,550$ et pour l'iodure de sodium $n_I = 0,581$. Pour ce dernier sel notre méthode donne $n_I = \frac{26,4}{48,7} = 0,542$.

c) Bromure de sodium. NaBr. Appliquant la méthode électrométrique, Drucker (*Zeit. physick. Chem.*, 1926, t. **122**, p. 1916), a déterminé le nombre de transport $n_{Br} = 0,45$ à 0,48. Le calcul au moyen des mobilités calculées donne $n_{Br} = \frac{l_{Br}}{\lambda_\infty} = \frac{22,2}{44,5} = 0,498$.

d) *Nitrate d'argent.* $AgNO^3$. La conductibilité $\lambda^{25}_{\infty} = 43$; la vitesse calculée du cation Ag^+ est 17,2; le nombre de transport $(1-n)_{Ag} = \frac{17,2}{43} = 0,400$. Parmi les déterminations directes nous trouvons les nombres suivants : 0,482 (Campetti, 1894); 0,405 (Schlundt 1902); 0,434 à 0.397 (Gibbons et Getman, 1914); 0,410 à 0,399 (Krumreich, 1916).

e) *Chlorure de lithium.* LiCl. Conductibilité mesurée $\lambda^{25}_{\infty} = 39$; vitesse calculée $l_{Cl} = 21,2$; par conséquent, le nombre de transport da chlore vaut $\frac{21,2}{39} = 0,544$. Les nombres antérieurs sont : 0,705 (Campetti) ; 0,65 (Lapworth 1915); 0,58 (Drucker 1926). Peut-être le sel est-il associé dans ses solutions alcooliques concentrées.

Troisième exemple. Solution *acétoniques* d'iodure de sodium NaI. Les mesures de conductibilité ont donné $\lambda^{25}_{\infty} = 184.6$; la vitesse calculée de l'anion I^- est $l_I = 116,0$. Le nombre de transport est donc $n_I = \frac{116,0}{184,6} = 0,628$ pour une dilution infinie. Or, Me Bain et Coleman (1919) donnent comme résultat de leurs mesures à la dilution $v = 8,3$, $n_I = 0,694$ à 0,566 alors que Birkenstock (*Zeit. physik. Chem.*, 1928 t. **138**, p. 439) trouve $n_I = 0,614$ (pour $v = 5,7$ et $t. = 18^{\circ},8$).

Quatrième exemple. Donnons enfin quelques chiffres relatifs aux solutions du nitrate d'argent dans l'acétonitrile CH^3CN. Les nombres de transport ont été déterminés, il y a déjà longtemps, par M. Schlundt (*Journ. of physic. Chem.*, 1902, t. **6**, p. 159), par la méthode de Hittorf. Il donne les nombres suivants :

Concentration c	0,25	0,1	0,029
n_{Ag}	0,422	0,448	0,473
n_{NO^3}	0,578	0,552	0,527

Ces résultats ont été récemment contrôlés par Koch et Morgan (*Journ. of Chem. Soc*, 1928, p. 526). Par des mesures électrométriques Koch trouve $n_{Ag} = 0,458$ ($c = 0,01$ à 0,001) alors que Morgan, d'après la méthode de Hittorf, trouvait :

$c = 0,10$	$c = 0,0286$
$n_{Ag} = 0,442$	$n_{Ag} = 0,448$

Voyons ce que donne dans ce cas notre méthode de calcul du nombre de transport. Nous prenons comme point de départ la règle $\lambda_{\infty}\eta = 0,563$ pour le picrate de tétréthylammonium, avec $l_{cat.}\eta = 0,296$ et $l_{an.} = 0,267$. La viscosité de l'acétonitrile étant $\eta = 0,00344$, la mobilité de l'anion picrique sera $l_{an.} = \frac{0,267}{0,00344} = 77,7$.

Les mesures de conductibilité ont donné, pour le picrate d'argent, $\lambda^{25}_{\infty} = 162,5$ et, pour le nitrate d'argent, $\lambda^{25}_{\infty} = 188,8$. Nous avons donc, pour la mobilité de l'ion argent $l_{Ag} = \lambda_{\infty\,(AgPi)} - l_{Pi} = 162,5 -$

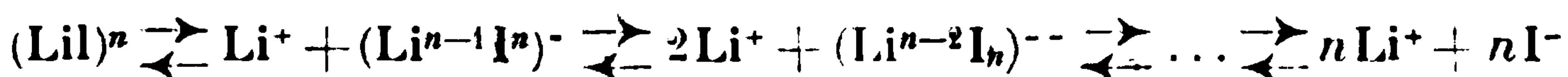
77,7 = 84,8 et pour le nombre de transport de l'ion Ag^+ dans le nitrate :

$$n_{Ag^+} = \frac{84,8}{188,8} = 0,449 \; (v = \infty)$$

La concordance avec les nombres de Morgan est parfaite.

En résumé, nous venons de comparer les valeurs des nombres de transport correspondant à des conditions physiques très différentes, dans un cas, ces nombres sont relatifs aux *dilutions infinies* : ce sont ceux calculés au moyen des conductibilités $\lambda_\infty = l_{an.} + l_{cat.}$; dans l'autre cas, les nombres ont été déterminés au moyen de *mesures de transport des ions* en solutions plus ou moins concentrées (v variant de 1 à 50 l./mol). Cet examen a révélé un accord remarquable entre ces deux catégories de nombres de transport; en d'autres termes les électrolytes forts et typiques se comportent normalement dans les solvants bons ionisants, les ions formés étant identiques aux dilutions moyennes et infinies.

Nous pouvons donc considérer notre méthode comme un procédé nouveau de détermination des nombres de transport, valables dans des cas où les autres procédés ne le sont pas; elle permet un contrôle des mesures directes (méthode de Hittorf ou mesures électrométriques), mesures effectuées sur des solutions moyennement concentrées; elle permet en outre de tirer certaines conclusions rélatives à l'état où se trouvent les molécules d'un électrolyte dissous. Par exemple, les mesures directes ont donné, pour les solutions acétoniques d'iodure de lithium, le nombre de transport $n_I = 0,79$ (Serkov, 1910); d'autre part, la conductibilité limite de l'iodure de lithium est $\lambda_\infty^{25} = 186,5$. Il en résulte, pour la mobilité de l'ion I^- la valeur $l_I = n_I \lambda_\infty = 0,79 \times 186,5 = 147,3$, et, pour celle du cation Li^+ : $l_{Li} = 186,5 - 147,3 = 39,2$. Or, notre méthode donne pour la mobilité de l'ion I^-, $l_I = 116,0$ et pour celle du cation Li^+, $l_{Li} = 70,5$; en d'autres termes, aux dilutions infinies, le nombre de transport de l'anion $n_I = \frac{116,0}{186,5} = 0,622$. Nous trouvons que l'iodure de lithium est associé dans les solutions acétoniques moyennement concentrées en formant des complexes $(LiI)^n$ [ou $(Li.LiX^2)^m$] et que ces molécules complexes se dissocient graduellement :



$$(LiI)^n \rightleftarrows Li^+ + (Li^{n-1}I^n)^- \rightleftarrows 2Li^+ + (Li^{n-2}I_n)^{--} \rightleftarrows \ldots \rightleftarrows nLi^+ + nI^-$$

Divers sels : bromure de lithium, chlorure de lithium, nitrate d'argent, se font remarquer par leur faible conductibilité en solution acétonique (voir p. 8). D'après les mesures de Serkov (*Zeit. physik. Chem.*, 1910, t. **73**, p. 566), les nombres de transport sont, pour LiBr, $n_{Br} = 0,98$ et pour LiCl, $n_{Cl} = 1,45$. Tous ces sels binaires typiques présentent par suite les mêmes anomalies que l'iodure de lithium, mais beaucoup plus accentuées, et ceci est très remarquable. Ces sels ont, dans l'état cristallin, une constitution *hétéropolaire*, ce sont des électrolytes parfaits en solution aqueuse, ils sont dissociés totalement en solution — d'après la théorie électro-

lytique moderne —, et à l'état fondu ils sont bons conducteurs ; en solution dans l'acétone cependant, ils se comportent comme de mauvais électrolytes, peu dissociés, très complexes, et ayant un degré de dissociation très différent quand on passe de l'un à l'autre : le *chlorure* est un électrolyte très faible alors que l'*iodure* se rapproche des bons conducteurs. Et cette anomalie n'est pas attribuable à la constante diélectrique de l'acétone ($\varepsilon = 21$), puisque, dans l'alcool éthylique ($\varepsilon = 24$), le chlorure de lithium se comporte normalement (cf. ci-dessus le nombre de transport).

Peut-on appliquer la loi de dilution (ou loi des masses) aux *électrolytes forts* en utilisant les degrés de dissociation classiques? C'est là une question qui, peut être, semblera hérétique, ou du moins discutable, soit qu'on s'appuie sur les expériences bien connues relatives aux solutions aqueuses, soit qu'on ait recours à la théorie moderne de la dissociation totale. Nous allons néanmoins examiner les faits tels qu'ils se présentent, sans aucune idée préconçue.

Considérons un sel typique, le clorure de sodium, d'abord en solution aqueuse à 25° (d'après les mesures de R. Lorenz, 1921).

v =	128	200	256	512	1024	2048	∞
λ =	119.8	120.9	121.8	123.4	124.6	125.6	127.3
α =	0.9411	0.9497	0.9568	0.9692	0.9788	0.9859	
$(1-\alpha)$ =	0.0589	0.0503	0.0432	0.0308	0.0212	0.0141	
$K \times 10^2$ =	11.75	8.97	8.28	5.96	4.41	3.37	

La « constante de dilution » $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ décroît rapidement quand la dilution v croît, et ceci est caractéristique des électrolytes *forts*.

On retrouve le même phénomène pour les solutions de NaCl dans le *méthanol* à 25° (d'après les mesures de M. Hartley et Frazer, *loc. cit.*, 1925).

v =	530	1017	1381	2350	8905	∞
λ =	87.04	89.74	90.76	92.16	94.44	97.0
α =	0.8973	0.9252	0.9357	0.9501	0.97[illegible]	
$(1-\alpha)$ =	0.1027	0.0748	0.0643	0.0499	0.02[illegible]	
$K \times 10^2$ =	1.48	1.125	0.986	0.770	0.403	

Considérons maintenant le chlorhydrate de diéthylamine $N(C^2H^5)^2H.HCl$ en solution dans l'eau et dans le méthanol.

$N(C^2H^5)^2H.HCl$ dans les solutions *aqueuses*; $t = 25°$
(d'après les mesures de G. Bredig, 1894).

v =	128	256	512	1024	∞
λ =	105.5	107.9	109.6	111.0	114.3
α =	0.9230	0.9440	0.9589	0.9711	
$(1-\alpha)$ =	0.0770	0.0560	0.0414	0.0289	
$K \times 10^2$ =	8.64	6.22	4.37	3.19	

$N(C^2H^5)^2H.HCl$ dans les solutions *méthanoliques* (CH^3OH), $t = 25°$
(Walden, Ulich et Laun, 1924).

$v =$	200	500	1000	2000	∞
$\lambda =$	87.8	93.4	97,3	105.3	108.3
$\alpha =$	0.8107	0.8624	0.8984	0.9280	
$(1 - \alpha) =$	0.1893	0.1376	0.1016	0.0720	
$K \times 10^2 =$	1.74	1.08	0.795	0.598	

En examinant ces tableaux, nous constaterons une analogie complète dans le comportement des « constantes » K. Cette analogie se manifeste avec évidence quand on compare la décroissance de K pour NaCl dans l'eau et pour $N(C^2H^5)^2H.HCl$ dans le méthanol, entre les dilutions $v = 200$ et $v = 2.000$. En effet :

$$\text{NaCl.}\ \frac{K_{200}}{K_{2.048}} = \frac{8,97}{3,37} = 2,7. - N(C^2H^5)^2H.HCl.\ \frac{K_{200}}{K_{2.000}} = \frac{1,74}{0,598} = 2,9$$

Elle se manifeste aussi quand on effectue le rapport des « constantes » relatives aux deux sels, d'une part dans l'eau, d'autre part dans le méthanol, aux dilutions voisines de $v = 512$:

$$\frac{\text{NaCl}}{N(C^2H^5)^2H.HCl} : \frac{K'_{H^2O}}{K''_{H^2O}} = \frac{5,96}{4,37} = 1,364\ ;\ \frac{K'_{CH^3OH}}{K''_{CH^3OH}}\frac{1,48}{1,08} = 1,370$$

Ces rapports sont pratiquement identiques ; les deux sels examinés se comportent donc de la même façon ; ce sont tous deux de *bons électrolytes*, ils présentent les mêmes écarts à la « loi de dilution ».

Etudions maintenant le sel $N(C^2H^5)^2H.HCl$ dans des solvants autres que l'eau et les alcools, par exemple dans l'acétonitrile.

$N(C^2H^5)^2H.HCl$ dans l'acétonitrile CH^3CN, $t = 25°$.

v..........	196	484	1000	2000	2635	5074	10000	∞
λ..........	21.68	31.39	43.0	56.6	63.10	80.56	102.0	164
α..........	0.1322	0.1914	0.2622	0.345	0.385	0.491	0.622	
$K \times 10^5$....	10.26	9.36	9.32	9.10	9.14	9.35	10.23	

Moyenne $K = 9.4 \times 10^{-5}$

Ce sel, que nous venions de constater être un sel fort et typique est devenu un *électrolyte très faible!* Les degrés de dissociation α sont très petits et, ce qui est plus important, on a une *constante de dilution* $K = 9,4 \times 10^{-5}$ qui est vraiment constante dans un domaine de dilutions allant de $v = 196$ à 10.000 l./mol. Ce fait devient encore

pins remarquable si nous comparons les constantes physiques des deux solvants, méthanol et acétonitrile.

Méthanol CH^3OH. Constante diélectrique $\varepsilon = 32$ à 33. Moment électrique $\mu \times 10^{18} = 1,15$ à 1,64.

Acétonitrile CH^3CN. Constante diélectrique $\varepsilon = 36$. Moment électrique $\mu \times 10^{18} = 1,30$.

Nous avions établi plus haut (*cf.* tableau VII) la dépendance du degré de dissociation des sels typiques avec la constante diélectrique ε du solvant. Ici, les deux solvants ont des constantes diélectriques à peu près égales [32 (ou 33) et 36] : il était donc naturel de supposer que les effets seraient les mêmes dans ces solvants d'un pouvoir ionisant égal puisque les forces électrostatiques seraient les mêmes. D'après la théorie moderne de la dissociation complète, et d'après la formule de M. Onsager (*cf.* p. 16), ou a :

$$\lambda_x - \lambda_v = \left[\frac{0,818 \times 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \lambda_x + \frac{82,0}{(\varepsilon T)^{1/2} \eta}\right] \sqrt{c}$$

ou $$\left(\frac{\lambda_x}{\lambda_x} - \frac{\lambda_v}{\lambda_x}\right) = (1 - \alpha) = \left[\frac{0,818 \times 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{82,0}{(\varepsilon T)^{1/2} \lambda_\infty \eta}\right] \sqrt{c}$$

Puisque le produit $\lambda_\infty \eta$, pour les solutions dans le méthanol, a la valeur :

$$\lambda_\infty \eta = 108,3 \times 0,00546 = 0,591$$

et, dans l'acétonitrile :

$$\lambda_\infty \eta = 164 \times 0,003438 = 0,564$$

la formule devient :

dans le méthanol : $$1 - \alpha = \left[\frac{0,818 \times 10^6}{(32 \times 298)^{3/2}} + \frac{82,0}{(32 \times 298)^{1/2} \times 0,591}\right] \sqrt{c} = (0,878 + 1,421) \sqrt{c} = \frac{2,299}{\sqrt{v}}$$

dans l'acétonitrile : $$1 - \alpha = [0,736 + 1,404] \sqrt{c} = \frac{2,140}{\sqrt{v}}$$

On aura, par exemple, pour $v = 2,000$:

dans le méthanol : $1 - \alpha = \frac{2,299}{\sqrt{v}} = 0,0514$ (trouvé, 0,0720)

dans l'acétonitrile : $1 - \alpha = \frac{2,140}{\sqrt{v}} = 0,0479$ (trouvé, 0,655)

Peut-on en conclure que notre sel, dans l'acétonitrile, se comporte comme l'exige la théorie de la dissociation totale? Au contraire, ne vaut-il pas mieux dire que toute théorie de la dissociation négligeant le rôle spécifique de la *nature chimique* du solvant est incomplète, et qu'un électrolyte fort, dissous dans un solvant bon

ionisant, peut très bien être l'objet d'une dissociation graduelle et se comporter comme un électrolyte faible?

Étant donnée l'importance considérable du phénomène que nous venons d'examiner, permettez-moi de donner encore quelques exemples relatifs à des solvants d'un tout autre type.

Sel $N(C^3H^7)^3.HOC^6H^2(NO^2)^3$; dissolvant *chlorure d'éthylène* $CH^2Cl.CH^2Cl$, $t = 25°$. (Cf. Walden et Busch, *Zeit. physik, Chem.*, 1929, t. **140**, p. 101.)

v	30510	25460	15980	13340	11140
α	0.03718	0.0331	0.02679	0.02394	0.0222
$K \times 10^8$	4.71	4.45	4.62	4.40	4.53
v	8710	2410	1446	1207	
α	0.01938	0.0902	0.00817	0.00738	
$K \times 10^5$	4.40	4.47	4.65	4.55	

Moyenne $K = 4.5 \times 10^{-8}$

Sel $N(C^5H^{11})^4.ClO^4$ dans $CHCl.CHCl$, $t = 25°$.

v	40.000	60.000	90.000	100.000	200.000	300.000	400.000	500.000	∞
λ	52.6	63.4	69.7	72.0	87.3	94.0	97.8	101	123
α	0.428	·515	·567	·585	·710	·764	·795	·821	
$K \times 10^5$	0.80	·91	·82	·83	·86	·82	·77	·75	

Moyenne $K = 0.84 \times 10^{-5}$

$(1-\alpha)\sqrt{v}$	114	119	130	131	130	129	130	127

. calc. $(1-\alpha)\sqrt{v} = \left[\frac{159}{6.7^{3/2}} + \frac{82.0}{(6.7 \times 298)^{1/2} \times 0.517}\right] = 12.6$ (d'après Osanger).

Le dernier exemple est particulièrement intéressant parce que :

1° Le sel dissous appartient à la classe des très bons électrolytes (cation NR^{4+} et anion ClO^{4-}, tous deux très forts).

2° La dilution s'élève jusqu'à la valeur énorme de $v = 500.000$ l./mol.

3° Enfin l'écart avec la théorie moderne (formule de M. Onsager) est considérable : $(1-\alpha)\sqrt{v}$ calculé $=$ **12,6** et $(1-\alpha)\sqrt{v}$ mesuré $=$ **130**.

Pour terminer, je donnerai encore un exemple dans lequel le sel *inorganique* typique, le *bromure de lithium*, LiBr, dissous dans le benzonitrile C^6H^5CN et qui a été étudié récemment par A.R. Martin (*Journ. of Chem. Soc.*, 1928, p. 3-270).

Sel LiBr, dissolvant C^6H^5CN, $t = 25^o$.

v	10.000	5.000	2.000	1.000	500	∞
λ	29.00	25.62	19.92	14.73	11.42	36.17
$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \alpha$	0.802	0.7083	0.5507	0.4072	0.3157	
$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$.	3.25×10^{-4}	3.44	3.38	2.80	2.92×10^{-4} c.	
	Moyenne $K = 3.2 \times 10^{-4}$					
K_1 corr.	3.9	4.1	4.1	3.4	3.6	
	Moyenne $K_1 = 3.8 \times 10^{-4}$					

J'ai calculé la constante K en admettant la définition classique $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ du degré de dissociation ; d'autre part, Martin (*loc. cit.*) a calculé le degré de dissociation en tenant compte des forces électrostatiques d'après Debye et Hückel : on obtient ainsi la constante « K_1 corr. » du tableau précédent. On voit que la différence entre les deux « constantes » n'est pas considérable et on aurait peut être pu se dispenser de faire cette correction électrostatique, eu égard aux faits que les dilutions sont assez grandes et que le sel inorganique LiBr, qui a une structure hétéropolaire, obéit à la loi des masses et donne une véritable « constante de dilution ».

De tout ce qui précède, il résulte qu'il nous faut modifier la manière habituelle d'envisager, et d'interpréter, les phénomènes concernant les électrolytes typiques, c'est-à-dire les *sels binaires* à structure *hétéropolaire*. Notre point de départ était le comportement identique de ces sels dans les solutions, dans l'eau et le méthanol. En utilisant d'autres solvants, différent par leur pouvoir ionisant (ou leur constante diélectrique) et par leur nature chimique, nous avons vu ces sels se *différencier*. Les électrolytes, forts, comme NaI, LiBr, LiCl ou NR^4X, NR^3HX, NR^2H^2X, NRH^3X et $AgNO^3$ se séparent en deux classes dont l'une comprend les sels halogénés de potassium, de sodium et d'ammoniums tétralcoylés et l'autre de mauvais électrolytes : LiCl, LiBr, $AgNO^3$ et les sels d'ammoniums mono-, di- et trialcoylés. Cette séparation a été obtenue par l'étude des solutions dans les solvants ionisants comme l'acétonitrile, le benzonitrile, l'acétone, l'anhydride sulfureux liquide, les hydrocarbures halogénés, etc... Nous avons alors appliqué à ces solutions la loi de dilution et nous avons trouvé qu'en effet ces sels se comportent comme des électrolytes faibles en ce qu'ils donnent une vraie « constante de dilution » K, tout comme les solutions aqueuses des acides faibles et des bases organiques.

Sans quitter le territoire expérimental, nous pouvons établir quelques principes généraux relatifs à cette séparation en deux classes :

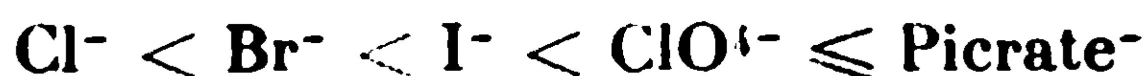
1° Dans toute *solution* électrolytique, il y a deux variables, l'électrolyte et le solvant ; le degré de dissociation classique $\left(\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)$ résulte de deux actions combinées du solvant : l'une dépend des *propriétés physiques* (et particulièrement de la constante diélectrique ε) de ce solvant, l'autre de sa *nature chimique*, par exemple de la faculté qu'il a de se combiner, à l'aide de valences non saturées, avec l'électrolyte.

2° En solution dans des solvants ayant un *faible* pouvoir ionisant (hydrocarbures et dérivés halogénés), *tous les électrolytes* sans exception se comportent comme des *électrolytes faibles*.

3° Dans les solvants ayant un *très grand* pouvoir ionisant, les électrolytes et même les corps homéopolaires, se comportent comme des électrolytes forts ; par exemple les alcools, l'éther éthylique, etc... en solution dans l'acide sulfurique se comportent comme des électrolytes totalement dissociés ; là encore il faut admettre une action chimique (combinaison, solvatation, etc...).

4° Enfin, dans les solvants moyennement ionisants, c'est-à-dire les plus répandus (alcools, cétones, nitriles, hydrocarbures nitrés etc...) les deux tendances précédentes se manifestent, soit qu'elles s'opposent l'une à l'autre. Le comportement dépend d'une part de la *nature du sel* (rappelons les cas de LiCl, LiBr, $AgNO^3$ et des sels d'ammoniums mono-, di- et trialcoylés) et d'autre part de la *constitution du solvant* ; insistons en particulier sur le rôle des groupements NO^2, CN, CO cétonique, qui, bien que « négatifs », ont une action ionisante opposée à celle du radical « négatif » OH (dans les alcools).

Notre excursion électrochimique dans le territoire peu connu des solutions non aqueuses est terminée. Nous avons vu que ce territoire n'est pas stérile : nous avons d'abord retrouvé tous les phénomènes et toutes les régularités connues pour les solutions aqueuses, puis, poussant plus loin, nous avons rencontré une multitude de faits originaux et importants. Au moyen de ces solvants non aqueux, nous avons montré l'évolution curieuse des courbes de conductibilité, non seulement pour différents électrolytes, mais aussi pour un même sel et nous sommes arrivés dans certains cas à l'*inversion* d'un électrolyte qui, de fort, devient faible. Enfin, les anions se classent, d'après leurs *pouvoirs d'ionisatoin* dans l'ordre :



$$Cl^- < Br^- < I^- < ClO^{4-} \leqslant Picrate^-$$

Qu'est-ce, à proprement parler qu'un sel ? On donne souvent comme caractères pour les composés hétéropolaires leur solubilité dans l'eau, leur insolubilité dans les « *isolants* » et aussi leur point de fusion élevé. Or, nous avons rencontré des électrolytes forts, *solubles* dans les hydrocarbures, pratiquement *insolubles* dans l'eau et fondant déjà à 100° ou un peu plus haut. Comme on le voit, l'*inverse est aussi vrai !* En comparant les électrolytes forts en solutions aqueuses et non aqueuses nous avons constaté l'existence d'*états correspondants* (de dissociation ou d'association) si bien que la concentration pour laquelle la dissociation a une valeur donnée diminue avec la constante diélectrique ε du solvant ; eu

d'autres termes, une solution *aqueuse de concentration moyenne* ($v \backsim 10$ à 36 l./mol.) correspond à une solution *extrêmement diluée* dans un hydrocarbure halogéné. Peut-on en conclure qu'une solution *concentrée* du même sel dans un tel hydrocarbure est dans un état semblable à celui du *sel fondu?*

Un autre point important sur lequel il convient d'insister, c'est le rôle fondamental des *substances organiques* dans toutes ces recherches : c'est grâce à l'emploi de solvants organiques et de sels organiques. particulièrement les sels d'ammoniums alcoylés, que j'ai réussi à étudier tous les types de solvants ionisants jusqu'aux « *isolants* ». On a vraiment fait la part trop belle aux sels *inorganiques* en solution *aqueuse*. Voyez quelle richesse de spéculations en ce qui concerne la seule série des cations alcalins Li^+, Na^+, K^+ (Rb^+, Cs^+) ! Mais, par contre quelle richesse de formes quand on lui compare la série infinie des cations d'ammoniums alcoylés! La Chimie organique, par ses procédés de synthèse, paraît être destinée à fournir à l'Electrochimie expérimentale et théorique des matériaux de recherches nouveaux; avec ses produits synthétiques, dont le nombre est infini, on peut créer un véritable macrocosme au lieu du microcosme constitué par le nombre limité de sels alcalins. Et quelle variété, et quelle abondance de problèmes, présentera ce macrocosme! En variant la nature et le nombre des groupes organiques dans les cations d'ammoniums alcoylés, on peut nuancer le caractère des sels et étudier le rôle du volume, de la masse, de l'arrangement spatial, etc..., sur la conductibilité, la dissociation, la solubilité, etc... Plus étendues seront ces recherches électrochimiques, plus important sera le profit qu'en pourra tirer la *Chimie générale*, organique et inorganique, par exemple pour la détermination de la structure! Ainsi comment peut-on, par leur arrangement électronique, expliquer les comportements différents de *cations isomères*. comme $(NCH^3)^{4+}$, $N(C^2H^5)^2H^{2+}$, $N(C^4H^9)H^{3+}$? Ils sont tous isolables à l'état de radicaux libres, ils ont une égale tendance à se dissocier au sein de l'eau et du méthanol, ils ressemblent tous au prototype Na^+; pourtant en changeant le dissolvant, en remplaçant le méthanol par l'acétonitrile, il n'y a plus que le radical $N(CH^3)^4$ qui perde facilement un électron, comme le fait le sodium, pour se transformer en cation $N(CH^3)^{4+}$. Acquiert-il, comme le fait le cation Na^+, une constitution électronique de gaz rare? Et ses deux isomères doivent-ils être considérés comme des « isobares » ayant un nombre d'électrons de valence différent ?

Enfin, nous avons traversé un territoire obscur et peu estimé. Grâce à votre patience, j'ai pu vous en faire mesurer les dimensions, qui sont presque infinies. J'ai pu vous montrer en même temps ses grandes beautés ainsi que la fécondité extraordinaire de ce domaine encore presque vierge. Dans cette colonie de recherches, il y a encore beaucoup de place pour les laboureurs ingénieux; entrez, cherchez, et vous y trouverez de nouvelles richesses scientifiques!

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 NOVEMBRE 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Henri GRIFFON, N. JOANID, le LABORATOIRE DE PHARMACIE CHIMIQUE ET INDUSTRIELLE de Bucarest.

Sont proposés pour être membres titulaires :

MM. LEMATTE et BOINOT, docteurs en pharmacie, 52, rue Labruyère, à Paris, présentés par MM. BOUGAULT et DELANGE.

M. Adam DEUTSCH, laboratoire de chimie thérapeutique, Institut Pasteur, 26, rue Dutot, à Paris (15e), présenté par MM. E. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

M. Carol GROSSMANN, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste, directeur de la Société de pétrole Redeventza, 7, boulevard de la Madeleine, à Paris, présenté par MM. SABETAY et BLÉGER.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches sur les formines de la glycérine, thèse de doctorat de M. P. A. DUBOIS.

Deux plis cachetés (nos 518 et 519) ont été déposés, le 19 et le 20 novembre 1929, par la Société PROGYL, à Lyon.

M. le Président fait part de la mort d'un de nos membres, François de WALQUE, professeur émérite de l'Université de Louvain.

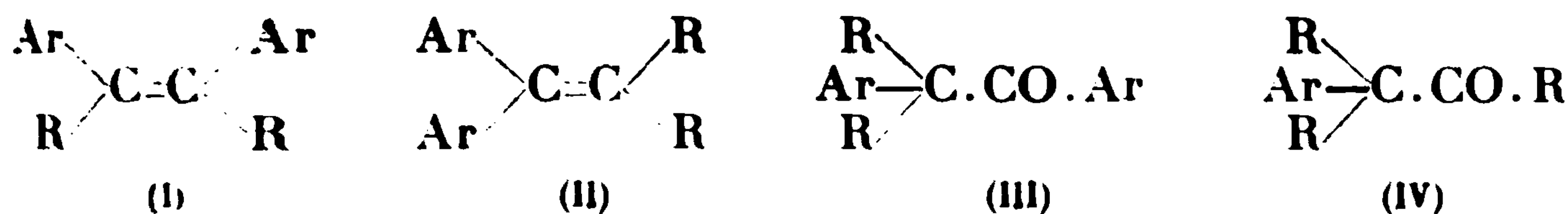
Relation entre l'absorption dans l'ultra-violet et la structure des dérivés diarylés de l'éthane et de l'éthylène.

Mme RAMART ayant mesuré dans l'ultra-violet l'absorption d'un certain nombre de dérivés diarylés de l'éthylène et de l'éthane a constaté qu'il existe une différence, parfois très grande, entre les positions des branches ascendantes des courbes d'absorption des deux isomères diarylés symétriques et dissymétriques et que l'on peut établir des relations générales entre la structure de ces isomères et leur absorption.

Deux cas seront à considérer :

1° Un des deux atomes de carbone est lié par plus d'une valence soit avec l'atome de carbone voisin (dérivés de l'éthylène I et II), soit avec un atome d'oxygène (aldéhydes et cétones III et IV).

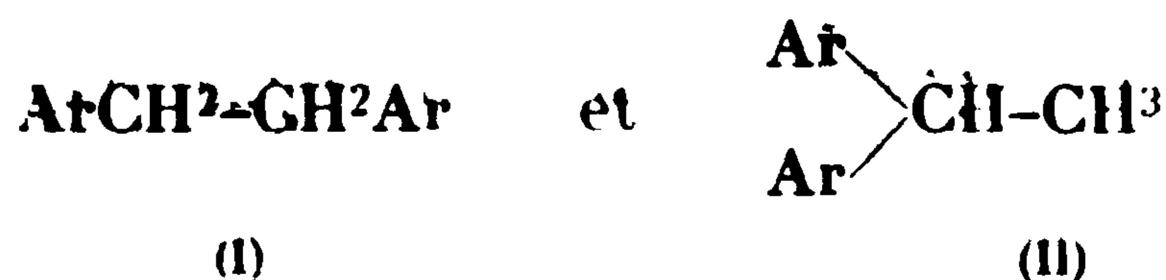
(Dans ces formules R est soit un atome d'H, soit un radical monovalent, et Ar un radical aromatique.)



Pour tous ces composés, la branche ascendante de la courbe d'absorption du dérivé diarylé symétrique (I et III) *est située plus près du visible que celle de son isomère dissymétrique* (II et IV).

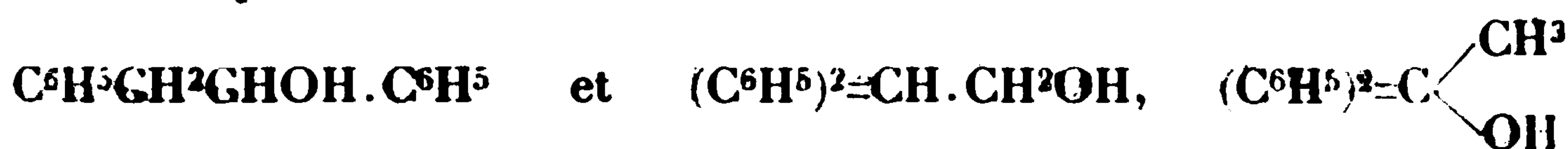
Pour les séries I et II on a fait Ar=C^6H^5.CH^3.C^6H^4, CH^3.O.C^6H^4, et R=H, CH^3, CH^2.CH^3. Quinze couples d'isomères ont été ainsi étudiés.

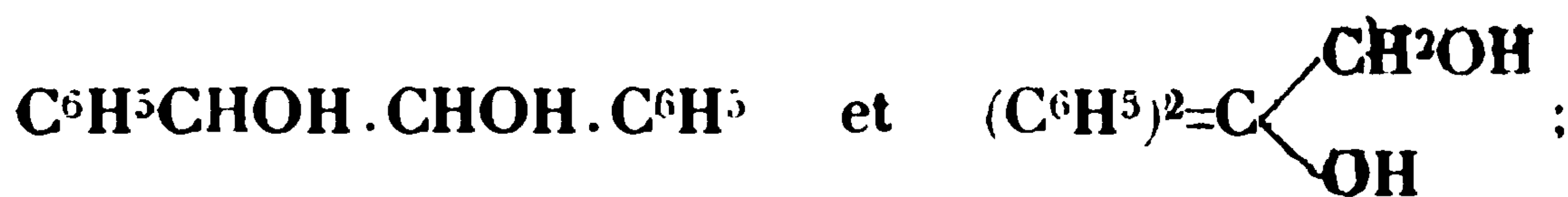
2° Les deux atomes de carbone ne sont liés que par une valence à des éléments ou à des radicaux. Ils dériveront des diaryléthanes symétrique I et dissymétrique II :



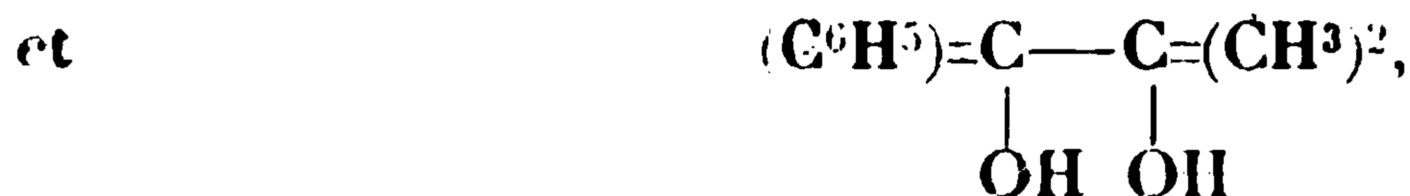
Ici et contrairement à ce qui se passe dans la série précédente, c'est pour l'isomère dissymétrique (I) *que la courbe d'absorption est le plus près du visible.*

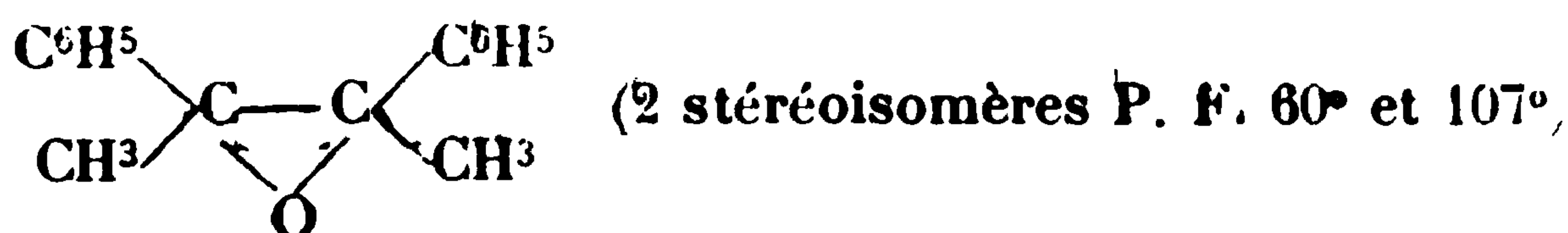
Les couples d'isomères étudiés ont été les suivants :

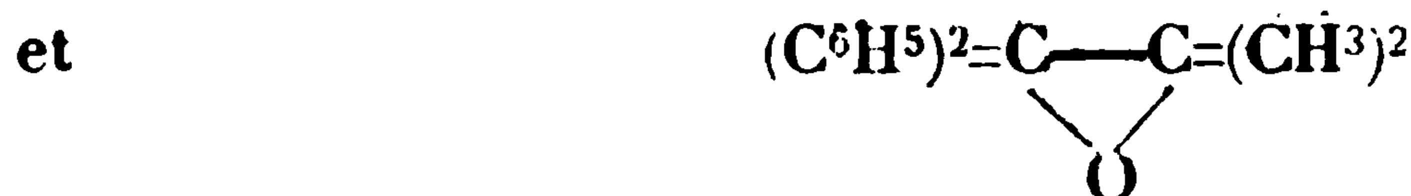




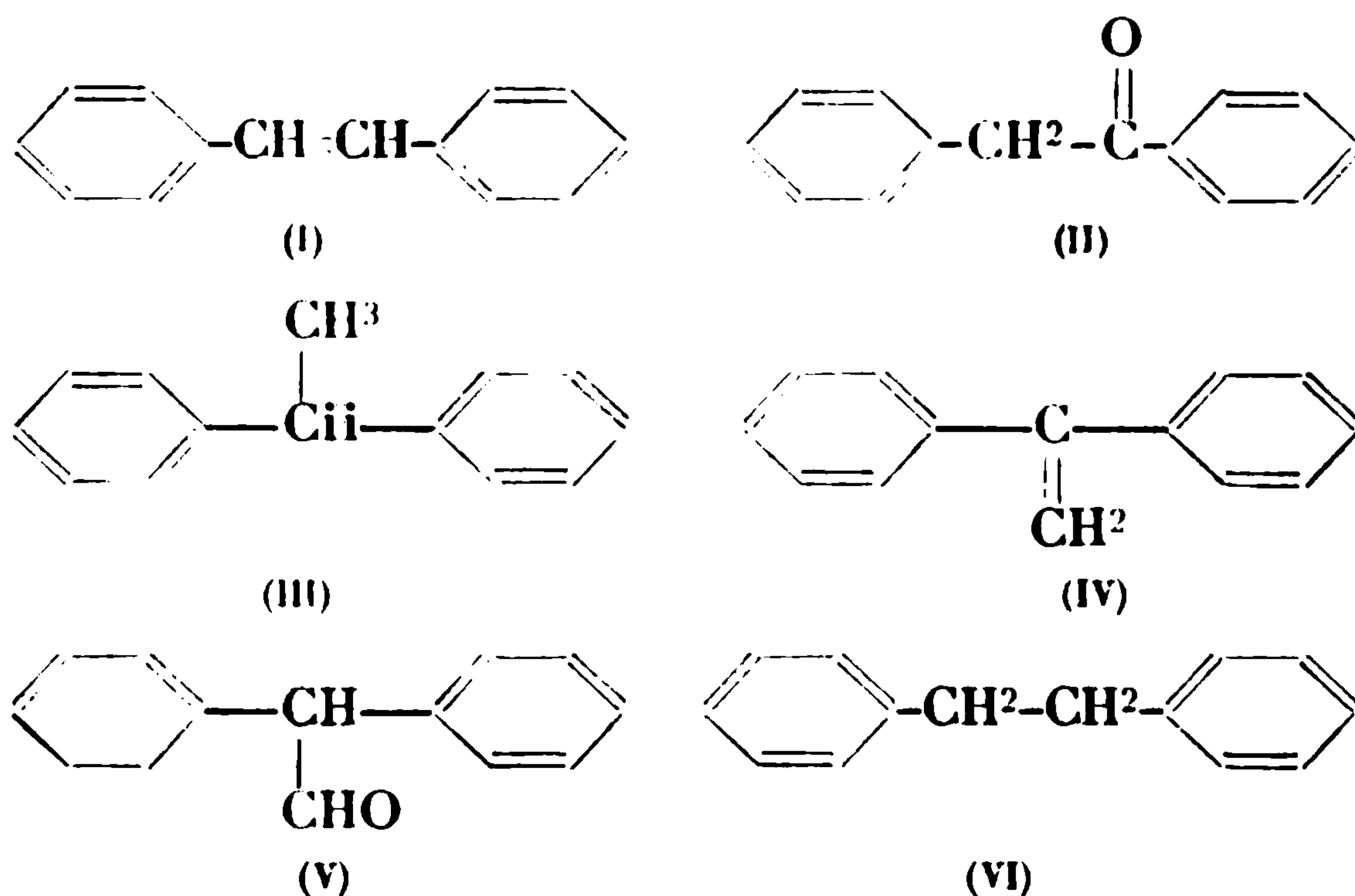








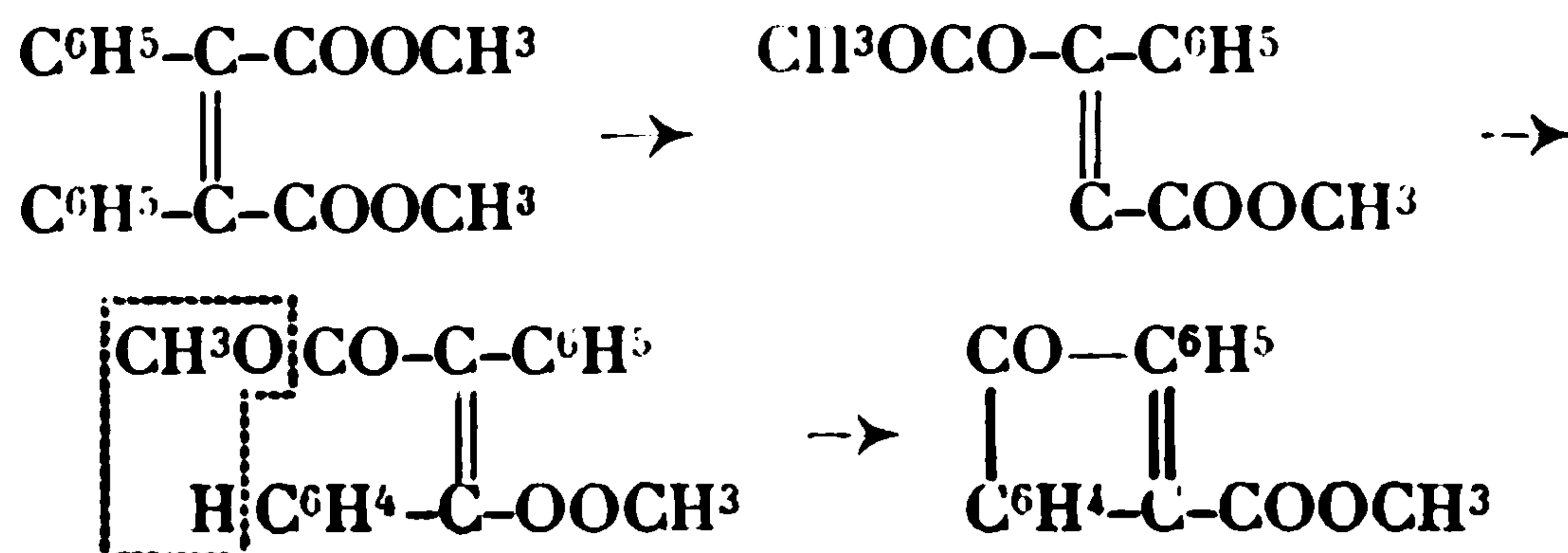
En résumé, les dérivés diarylés de l'éthylène et de l'éthane possédant les structures (1), (2) et (3) ont la branche ascendante de leurs courbes d'absorption située plus près du visible que celle de leurs isomères respectifs possédant les structures (4), (5) et (6).



Stabilité comparée des isomères cis et trans.
Dérivés diarylmaléiques et diarylfumariques.

Mme Ramart-Lucas et M. J. Hoch ont préparé un certain nombre de dérivés des acides diarylmaléiques et diarylfumariques dont la plupart n'avaient pas encore été signalés. Au cours de ces préparations il n'a pas été possible d'isoler de dérivés diarylfumariques.

La stéréomutation des éthers diarylmaléiques en leurs isomères fumariques a été effectuée par les rayons ultra-violets. Contrairement à ce qui se passe avec les dérivés maléiques et fumariques de la série grasse, le phénomène n'est pas réversible. Cela tient à ce que, sous l'influence des rayons, les acides diarylfumariques, leurs sels et leurs éthers subissent une réaction intramoléculaire et sont transformés respectivement en acide, sel, ou éther d'un acide arylindénone-carbonique. Cette transformation est accompagnée d'un départ de H^2O, de base ou d'alcool suivant le cas. En prenant comme exemple l'éther méthylique de l'acide diphénylmaléique, on peut résumer ainsi ces différentes transformations :



D'autre part, si l'on considère comme l'isomère le plus stable aux basses températures celui dont la transformation en l'autre est endothermique, la mesure des chaleurs de combustion, ou à défaut

de celle-ci la mesure de l'absorption dans l'ultra-violet, devait permettre de déterminer quel est l'isomère stable. Il ne semble pas en effet que l'on ait trouvé d'exception à cette règle suivaut laquelle l'isomère ayant la plus faible chaleur de combustion possède dans l'ultra-violet une courbe d'absorption située plus près du visible que celle de l'autre isomère. Or, contrairement aux faits observés jusqu'ici, dans la série des éthers diarylmaléiques et diarylfumariques, ce sont les dérivés maléiques qui ont leurs courbes d'absorption situées le plus près du visible et qui par suite seraient les dérivés les plus stables aux basses températures.

En présence de ces résultats qui semblent infirmer les règles établies pour la position des courbes d'absorption des isomères cis et trans, on peut se demander si ce ne sont pas plutôt les possibilités de réactions intramoléculaires, c'est-à-dire la position dans l'espace des groupements pouvant avoir une action réciproque, qui influent sur l'absorption plutôt que le caractère plus ou moins négatif des atomes ou des radicaux fixés sur les atomes de carbone unis par la liaison éthylénique.

Les déterminations physiques faites jusqu'ici sur les composés dont la configuration avait été fixée en s'appuyant sur le postulat dit de Vant'Hoff (1) n'avaient, semble-t-il, été faites que sur des substances pouvant donner directement une seule chaîne fermée par couple d'isomères. Or les composés ici étudiés peuvent en donner *directement* deux : les acides maléiques forment des anhydrides, et les acides fumariques ou leurs éthers des acides ou des éthers arylindénone-carboniques. Or la formation de ces derniers composés est extrêmement facile par les rayons ultraviolets.

SÉANCE DU VENDREDI 13 DÉCEMBRE 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. LEMATTE, BOINOT, A. DEUTSCH, C. GROSSMANN.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. SUTRA, assistant à l'Institut Rothschild, 19, boulevard Saint-Marcel à Paris, présenté par MM. URBAIN et MARQUIS.

M. Bjarne SAMDAHL, Laboratoire de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot à Paris; et M. Eleinér FORBAT, Schœnleinstrasse 2 à Zurich, Suisse;

présentés par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

M. Ovidiu POPESCU, chimiste à la station chimique agronomique

de Cluj, 3, rue Manastar, Roumanie, présenté par MM. Jonescu et Fourneau.

M. François Canac, directeur scientifique du Laboratoire du Centre d'études de la Marine à Toulon (Var), présenté par MM. Rivals et Mauguin.

M. André Blondé, licencié ès sciences, 84, rue Michel-Ange, Paris (16ᵉ), présenté par MM. Goutroux et Sommelet.

M. Saint-Marret, ingénieur-chimiste E. P. C. I. licencié ès sciences, préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, présenté par MM. Dubrisay et Emschwiller.

M. Aoitti, ingénieur des Manufactures de l'État, licencié ès sciences, présenté par MM. Dubrisay et Jolibois.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Cours de Chimie, de J. Isabey (*Editeur* : Gauthier-Villars).

Guide pratique pour l'analyse des urines, de A. Ronchèse (*Editeur* : J.-B. Baillière).

Lehrbuch der organischen Chemie, de J. Schmitt (Editeur : Ferdinand Enke, Stuttgart).

Un pli cacheté (n° 522) a été déposé par MM. Grignard et Savard à la date du 27 novembre 1929.

La déformation des ions et des atomes dans la combinaison chimique.

Après l'exposé lumineux et plein d'intérêt fait par M. Darmois, une discussion s'engage à laquelle prennent part MM. Olmer, Fourneau, Lucas, Dubrisay, Prévost, Delépine, Kirmann, Emschwiller.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Le coefficient de température pour les suspensoïdes de deuxième ordre; par MM. K. JABLCZYNSKI et A. EMIN.

(8.10.1929.)

Dans un travail antérieur (1) les auteurs ont étudié l'influence de la température sur la vitesse de coagulation des suspensoïdes de premier ordre, spécialement du $Fe(OH)^3$. Le coefficient de température s'y est révélé presque égal à 2; la vitesse de coagulation augmente de près de 100 0/0 pour chaque 10°C.

Le présent travail eut pour but de déterminer le même coefficient

(1) *Bull.* (4), 1928, t. 43, p. 156.

TABLEAU I. — Avec AgCl.

On versait 15 cc. de 0,01 norm. KCl
dans [15 cc. de 0,005 norm. $AgNO^3$ + 5 cc. d'eau].

Temp. 15° C			Temp. 25° C		
t min.	α^0	$k \times 10^3$	t min.	α^0	$k \times 10^3$
0	44,9	—	0	44,0	—
5	41,0	11,9	2	41,2	21,3
10	37,8	10,9	4	38,0	23,0
15	34,1	11,2	6	35,1	23,0
20	31,2	10,8	8	32,7	22,1
25	28,8	10,1	10	30,0	22,3
30	26,4	10,1	12	27,2	22,7
35	24,1	10,0	14	24,9	22,7
			16	22,9	22,4
		10,7			22,4
l'autre mesure		10,3	l'autre mesure		21,8
la moyenne		10,5	la moyenne		22,1

Temp. 35° C			Temp. 45° C		
t min.	α^0	$k \times 10^3$	t min.	α^0	$k \times 10^3$
0	38,0	—	0	38,1	—
1	35,2	44,4	0,5	35,1	95,6
2	32,5	44,3	1	32,8	85,4
3	30,3	42,0	1,5	31,1	77,8
4	27,8	42,5	2	27,6	88,1
5	24,9	45,2	2,5	26,1	81,8
6	22,8	44,2	3	23,1	97,3
7	21,1	43,8	3,5	21,8	83,1
8	19,1	44,2			
		43,8			87,1
l'autre mesure		45,0	l'autre mesure		81,1
la moyenne		44,4	la moyenne		84,1

pour les suspensoïdes de deuxième ordre : AgCl et AgBr (2). La méthode employée est sensiblement identique à celle d'auparavant ; on précipitait AgCl et AgBr, en versant une solution de KCl ou KBr dans une solution de $AgNO^3$ et on mesurait le degré d'opacité

TABLEAU II. — Avec AgBr.

On versait 15 cc. de 0,03 norm. KBr dans [15 cc. de 0,01 norm. $AgNO^3$ + 5 cc. d'eau].

Temp. 15° C			Temp. 25° C		
t min.	α^0	$k \times 10^3$	t min.	α^0	$k \times 10^3$
0	39,2	—	0	39,2	—
8	37,0	4,29	4	37,0	8,59
16	34,2	4,95	8	34,0	10,31
24	32,0	4,82	12	31,9	9,78
32	29,9	4,74	16	29,9	9,48
40	28,1	4,59	20	28,0	9,29
48	26,0	4,69	24	25,0	9,34
			28	23,0	9,45
		4,68			9,46
l'autre mesure......		4,62	l'autre mesure......		9.69
la moyenne.........		4,65	la moyenne.........		9,58

Temp. 35° C			Temp. 45° C		
t min.	α^0	$k \times 10^3$	t min.	α^0	$k \times 10^3$
0	39,0	—	0	39,9	—
2	36,5	21,9	0,5	38,8	34,0
4	34,8	17,8	1	38,0	29,5
6	32.9	17,0	1,5	36,3	37,5
8	30,0	19,0	2	35.1	37,7
10	28,2	18,3	3	33,8	32,9
12	26,9	17,3	4	31,9	32,0
		18,4			33,9
l'autre mesure......		18,8	l'autre mesure......		32,5
la moyenne.........		18,6	la moyenne.........		33,2

(2) *Bull.* (4), 1924, t. **35**, p. 1286.

à l'aide d'un spectrophotomètre. On agitait le liquide dans une cuve d'absorption avec une vitesse constante; la cuve était large de 15 mm. Attendu que le thermostat contenant la cuve d'absorption était placé devant la fente droite, l'angle α diminuait à mesure que l'opacité grandissait. Comme l'angle limite ne différait pas beaucoup de 0°, on calculait la vitesse de coagulation d'après l'équation :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha_0 - \lg \operatorname{tg} \alpha = kt$$

On effectuait des mesures à des températures de 15°, 25°, 35° et 45°C. On trouvera les résultats avec AgCl dans le tableau I, et dans le tableau II avec AgBr. La constance de k pour toutes les mesures des deux séries d'expériences est tout à fait satisfaisante. Dans le tableau III nous avons présenté les coefficients de température. calculés d'après la formule : $R = \frac{k_{t+10}}{k_t}$:

Tableau III.

	$k \times 10^3$ 15°	R	$k \times 10^3$ 25°	R	$k \times 10^3$ 35°	R	$k \times 10^3$ 45°
AgCl.......	10,5	2,10	22,1	2,01	44,4	1,89	84,1
AgBr.......	4.65	2,06	9,58	1,94	18,6	1,79	33,2

Nous en concluons que :

1° Le coefficient R a dans ce cas la même valeur, voisine de 2, que pour les suspensoïdes de premier ordre, et il est égal au coefficient de température des réactions chimiques;

2° Avec l'augmentation de la température le coefficient R diminue, c'est-à-dire qu'il se comporte comme dans beaucoup de réactions purement chimiques.

(Université de Varsovie, Institut de Chimie inorganique).

N° 2. — La cinétique de la formation du sélénium colloïdal; par MM. K. JABLCZYNSKI et S. KOBRYNER.

(8.10.1929.)

H. Schultze (1) obtint pour la première fois une solution colloïdale de sélénium en réduisant une solution d'acide sélénieux par l'acide sulfureux :



$$SeO^2 + 2SO^2 + 2H^2O = Se + 2H^2SO^4$$

Gudbier (2) employa l'hydrazine :



$$SeO^2 + N^2H^4 = Se + N^2 + 2H^2O$$

(1) *Zeit. prakt. Ch.* (2), 1885, t. **32**, p. 390.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. **32**, p. 106 et 349.

Kruyt et van Arkel (3) obtinrent par cette voie une solution colloïdale de sélénium aux grains d'une épaisseur égale.

Le sélénium, réduit à partir de ses solutions en absence de colloïde stabilisant, donne un dépôt rouge qui devient peu à peu gris; en présence de colloïde stabilisant on obtient une solution colloïdale typique, transparente, d'une couleur orangée.

Les auteurs ont déterminé la vitesse de formation du sélénium à partir de SeO^2 par l'action de l'hydrazine dans une solution fortement acide et en présence de gomme arabique, employée comme colloïde stabilisant.

Méthode de mesure. — On mesurait l'angle α au spectrophotomètre de König-Martens, comme dans les mémoires précédents (4); pour augmenter la précision des mesures la cuve d'absorption contenant le liquide à étudier se trouvait dans un thermostat à eau, possédant sur deux parois opposées des vitres de verre; la lumière d'une petite lampe électrique dépolie traversait la cuve et, après avoir été réfractée par un prisme, entrait dans une des fentes du spectrophotomètre; la lumière d'une autre lampe identique entrait directement dans l'autre fente de l'appareil. La largeur de la cuve d'absorption était dans toutes les mesures égale à 15 mm. On agitait le liquide par un agitateur en verre en forme de spirale, tournant à 750 tours par minute. Afin d'éviter l'action chimique de la lumière sur le liquide, on la laissait passer seulement au moment de la lecture de l'angle α. L'angle limite $\alpha\infty$ était déterminé lorsqu'il donnait des valeurs constantes. La largeur des fentes = 1 mm. On employait la lumière rouge orangé.

La solution de l'acide sélénieux contenait par litre 1gr.296 = 0,0117 molécules-grammes de SeO^2. La solution d'hydrazine contenait par litre 8 cc. d'hydrate d'hydrazine, $N^2H^4.H^2O$, c'est-à-dire 0,16 molécules-grammes. La gomme arabique était la plus pure blanche de la maison « Poulenc frères »; on la débarrassait des sels de calcium, dont la gomme est chargée aux environs de 2 0/0, en les précipitant par l'oxalate d'ammonium en évitant tout excès: après 24 heures on filtrait le liquide sur un creuset en porcelaine poreuse; la solution était à 2 0/0. On prenait un cc. de la solution de gomme pour 31 cc. du volume total de liquide à étudier; la concentration de la gomme était donc toujours de 0,062 0/0 dans la solution finale. L'acide chlorhydrique concentré avait un poids spécifique de 1,189.

On opérait dans toutes les mesures avec un grand excès d'hydrazine, allant de 11 à 31 fois la quantité nécessaire.

Comme la réduction de SeO^2 par l'hydrazine se fait assez lentement à la température ordinaire, on effectuait les mesures à 40° C, et, dans des cas particuliers, même à 50° et 60° C.

Cinétique de la réduction. — Nous présentons les résultats de 8 mesures: t y exprime le temps en minutes à partir du moment de mélange des liquides; α l'angle de rotation dans le spectrophotomètre. En prenant $\lg tg\, \alpha$ comme ordonnées et t comme abscisses

(3) *Koll. Zeitschr.*, 1923, t. 32, p. 29.

(4) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1277 et 1286.

nous n'obtiendrons dans aucun cas la courbe S caractéristique de l'autocatalyse, comme on l'a pu observer pour la cinétique de la décomposition de l'acide hyposulfureux (5); par contre, dans les mesures N°s 1, 2, 4, 5 et 6 les lignes sont droites et leur angle limite α_∞ est égal ou très approché de 90°; nous exprimerons ce processus par l'équation :

$$(1) \qquad \lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = kt$$

où α et α_0 sont les angles aux temps t et o. En effet les valeurs k (troisième colonne des tableaux) donnent une constance satisfaisante pour chaque mesure.

On ne peut appliquer l'équation (1) aux mesures N°s 3, 7 et 8 où l'angle limite est beaucoup inférieur à 90° et qui donnent des courbes. Comme dans les études sur la cinétique de coagulation de $Fe(OH)^3$ et AgCl (6) il faut y appliquer l'équation (2) :

$$(2) \qquad \lg \frac{1}{1-x} = Kt$$

x exprime le degré d'opacité relatif :

$$(3) \qquad x = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}$$

le degré d'opacité total étant égal à 1. Il y a une dépendance étroite entre k et K :

$$(4) \qquad k = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}{\lg e} K$$

Dans la troisième colonne des mesures N°s 3, 7 et 8 nous trouvons x, et dans la quatrième la valeur de K, dont la constance dans chaque mesure est bonne.

Les résultats cités sont très caractéristiques; ils montrent l'absence d'une autocatalyse, qu'on pourrait attendre, car les grains de sélénium devraient grouper les atomes de sélénium libérés et accélérer le processus. On peut expliquer ce résultat par l'existence d'un grand excès d'hydrazine par rapport à l'acide sélénieux, ce qui a pour effet que, dans les premiers moments d'action, il se forme déjà une quantité de grains de sélénium suffisante et il ne s'en forme plus ensuite. La valeur fractionnaire de a dans l'équation autocatalytique (7) devient très petite et d très grand; c'est alors que l'équation autocatalytique se transforme en équation (2) et celle-ci redevient (1) si l'angle $\alpha_\infty = 90°$.

Influence de la concentration de SeO^2. — Dans le tableau I nous

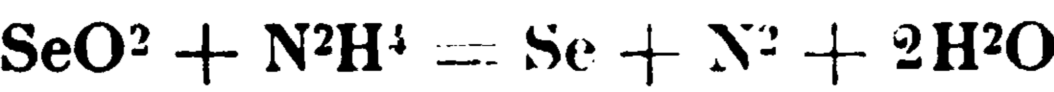
(5) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 409.
(6) *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. **43**, p. 159 et 1929, t. **45**, p. 203.
(7) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 414.

avons les résultats des mesures Nos 1, 2 et 3 avec une quantité variable de l'acide sélénieux. Dans la mesure N° 3 on a calculé *k* en se servant de K selon l'équation (4).

Tableau I. — ***Influence de la concentration de l'acide sélénieux.***

Nos	cc. de solution de SeO_2	$k \times 10^3$	$\frac{k \times 10^3}{[SeO_2]}$
1	6	13,3	2,22
2	4	8,89	2,22
3	2	4,26	2,13

Nous concluons de la quatrième colonne que *la vitesse de réduction de l'acide sélénieux est directement proportionnelle à sa concentration.* Ce résultat est d'accord avec la réaction :



$$SeO^2 + N^2H^4 = Se + N^2 + 2H^2O$$

Mesure 1. **— 6 cc, de SeO^2 + 4 cc. de HCl conc. + 1 cc. de gomme + 16 cc. d'eau + 5 cc. d'hydrazine.**

t min.	α°	$k \times 10^3$
0	51,6	»
3	54,1	13,1
9	59,0	13,4
15	63,6	13,5
21	67,5	13,4
27	70,6	13,1
33	73,8	13,2
48	79,9	13,3
∞	cca 90	»
		13,3

Mesure 2. **— 4 cc. de SeO^2 + 4 cc. de HCl conc. + 1 cc. de gomme + 18 cc. d'eau + 5 cc. d'hydrazine.**

t min.	α°	$k \times 10^3$
0	50,2	»
12	56,3	8,06
18	59,9	9,31
24	62,8	8,75
30	66,0	9,07
36	68,2	8,85
48	73,2	9,21
60	76,5	9,01
∞	cca 90	»
		8,89

Influence de la concentration de l'hydrazine. **— Quoique la quantité d'hydrazine par rapport à SeO^2 soit grande (dans le N° 2 de**

Mesure 3. — 2 cc. de SeO^2 + 4 cc. de HCl conc. + 1 cc. de gomme + 20 cc. d'eau + 5 cc. d'hydrazine.

t min.	α^0	x	$k \times 10^3$
0	50,0	0	»
6	51,9	0,079	5,95
18	54,2	0,175	4,64
30	56,3	0,266	4,48
42	58,5	0,368	4,75
54	60,3	0,447	4,77
72	62,8	0,568	5,06
∞	70,5	1,0	»
			4,94

T = 60,2 min.

Mesure 4. — 4 cc. de SeO^2 + 4 cc. de HCl conc. + 1 cc. de gomme + 13 cc. d'eau + 10 cc. d'hydrazine.

t min.	α^0	$k \times 10^3$
0	53,1	»
3	55,9	15,0
6	58,8	15,5
9	61,0	14,6
12	64,3	16,1
15	66,4	15,7
18	68,1	15,1
21	69,7	14,6
24	71,1	14,2
∞	cca.90	»
		15,1

18 fois, et dans le N° 4 de 36 fois), l'augmentation de sa concentration accélère tout de même la vitesse de réaction. Nous pouvons le constater dans les mesures N°s 2 et 4 ainsi que dans le tableau II. *k* augmente presque *proportionnellement* à la concentration de l'hydrazine, comme l'exige l'équation de réduction, citée ci-dessus.

TABLEAU II. — *Influence de la concentration de l'hydrazine.*

N^{os}	cc. de solution de l'hydrazine	$k \times 10^3$
2	5	8,89
4	10	15,1

Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique. — Dans les mesures 6, 5 et 4, où cette concentration est en relation de 1 : 2 : 4, le coefficient *k* de la vitesse *augmente directement proportionnellement à la racine carrée de la concentration de HCl*, comme nous l'apercevons dans la quatrième rubrique du tableau III.

Mesure 5. — 4 cc. de SeO^2 + 2 cc. de HCl conc. + 1 cc. de gomme + 15 cc. d'eau + 10 cc. d'hydrazine.

t min.	α°	k × 10³
0	51,5	»
6	55,5	10,6
9	57,3	10,4
12	59,7	11,1
15	61,5	11,1
18	63,8	11,6
21	65,0	11,0
24	66,9	11,3
30	69,9	11,2
36	72,6	11,2
42	74,8	11,1
∞	cca 90	»
		11.1

Mesure 6. — 4 cc. de SeO^2 + 1 cc. de HCl conc. + 1 cc. de gomme + 16 cc. d'eau + 10 cc. d'hydrazine.

t min.	α°	k × 10³
0	47.7	»
3	48.9	6.60
6	50.2	6.38
9	51.7	6.83
12	53.2	7.08
15	54.2	6.73
18	55.3	6,60
21	56.8	6.82
24	57.9	6.73
30	60.1	6.65
36	62.7	6.84
42	64,0	6.45
48	65.1	6,10
∞	cca 90	»
		6,65

Mesure 7. — Comme la mesure 3. Temp. 50° C.

t min.	α°	x	k × 10³
0	48,2	»	»
9	53,7	0,164	8,65
12	55,4	0,216	8,81
15	58,0	0,285	9,05
18	60,0	0,346	10,24
24	61,7	0,410	9,55
30	64,3	0,502	10,09
36	65,9	0,562	9,96
42	67,0	0,605	9,60
60	69,8	0.722	9,27
∞	75,3	1,0	»
			9,17

T = 29,9 min.

Mesure 8. — Comme la mesure 3. Temp. 60° C.

t min.	α°	x	k × 10³
0	47,9	0	»
3	51,8	0,120	18,5
6	56,0	0.215	17.5
9	60.5	0.345	20,4
12	63,2	0.429	20,3
18	67,9	0,590	21,5
24	69,9	0,665	19.8
36	72,5	0,776	18,0
∞	76,9	1,0	»
			19,94

T = 14,2 min.

TABLEAU III. — *Influence de l'acide chlorhydrique.*

Nos	cc. de HCl conc.	$k \times 10^3$	$\frac{k \times 10^3}{\sqrt{HCl}}$
6	1	6,65	6,65
5	2	11,1	7,84
4	4	15,1	7,55

Pour le moment, il serait difficile de dire exactement s'il existe une relation et de quelle nature entre l'équation de réduction de SeO^2 et la racine carrée de la concentration de HCl.

L'influence de la température s'aperçoit dans les mesures Nos 3, 7 et 8, exécutées à 40°, 50° et 60° C. On a réuni les résultats dans le tableau IV. Comme le processus avait lieu trop rapidement à 60° on a employé des solutions de SeO^2 plus diluées; les angles limites α_∞ ont été alors de beaucoup inférieurs à 90°; à cause de cela on se servit de l'équation (2).

TABLEAU IV. — *Influence de la température.*

Nos	Température	$k \times 10^3$	R	T
3	40°	4,94		60,2
7	50	9,47	1,92	29,9
8	60	19,94	2,00	14,2
			1,96	

K augmente avec l'augmentation de la température comme pour les réactions chimiques typiques, c'est-à-dire *de 100 0/0 pour 10° C* ce que démontre le coefficient de température :

$$R = \frac{K_{t+10}}{K_t}$$ dans la quatrième colonne.

Les périodes des demi-parcours T (cinquième colonne) présentent la même augmentation pour chaque intervalle de 10° C; leur coefficient de température est égal à 2,02 et 2,11.

Université de Varsovie. Institut de Chimie inorganique.

N° 3. — Sur l'autocatalyse dans l'oxydation. I. Autoxydation de l'acide abiétique ;

par **G. DUPONT** et **J. LÉVY**.

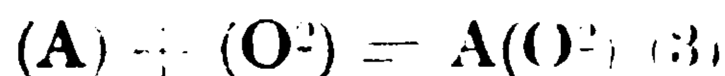
(7.11.1929.)

L'étude de l'oxydation à l'air des colophanes a déjà fait l'objet de divers travaux. Fahrion, en particulier (1), a montré qu'en abandonnant pendant 14 mois à l'air de la colophane pulvérisée, son acidité diminuait tandis que son indice d'éther croissait ainsi que la proportion insoluble dans l'éther de pétrole. Fahrion a constaté que le produit d'oxydation ainsi obtenu présente la plupart des réactions caractéristiques des peroxydes. Il admet que, comme dans le cas de l'essence de térébenthine, l'oxydation donne naissance tout d'abord à des peroxydes susceptibles de provoquer l'oxydation des molécules présentes, soit de la résine elle-même, soit d'autres corps tels que la cellulose qui, on le sait, se trouve rapidement oxydée en présence de colophane.

Aucun auteur, à notre connaissance, ne s'est attaché à étudier méthodiquement l'oxydation du constituant le mieux défini des résines qui est l'acide α-abiétique. Nous avons pensé qu'il était intéressant d'aborder cette étude et de la suivre, tant au point de vue chimique qu'au point de vue physico-chimique, dans l'espoir d'en saisir mieux le mécanisme. Cet espoir n'a pas été déçu car, nous allons le voir, cette étude nous a permis de découvrir et de suivre le phénomène le plus typique d'*autocatalyse d'oxydation*, qui, nous le pensons, ait été signalé. Précisons la nature de ce phénomène.

MM. Moureu et Dufraisse, dans leur admirable mémoire présenté au deuxième Conseil de Chimie Solvay (2) ont défini l'autoxydation comme « la partie du phénomène de l'oxydation par l'oxygène libre où interviennent des peroxydes ». Dans le cas de l'autoxydation d'un corps A en l'absence d'un catalyseur, le mécanisme qu'ils envisagent comme le plus général est le suivant :

1re phase, formation d'un peroxyde :



$$(A) + (O^2) = A(O^2) \quad (3)$$

2e phase, oxydation de A par le peroxyde :



$$A(O^2) + A \longrightarrow 2A(O) \longrightarrow 2AO \text{ stable}$$

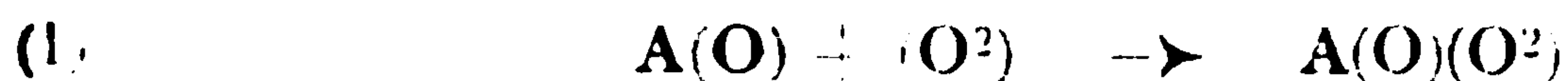
Ils ne semblent envisager que comme un cas assez exceptionnel, celui où le produit d'oxydation A(O) joue le rôle de catalyseur vis-à-vis de l'oxydation; or, c'est le cas de la réaction qui nous occupe ici.

(1) *Zeit. für Ang. Chem.*, 1907, t. 20, p. 356; *Monit. scient.*, 1907, t. **21**, p. 478.

(2) *C. R. du 2e Congrès Solvay*, 1925, p. 526.

(3) Comme Moureu, nous mettons entre parenthèses, dans les formules, l'oxygène « actif » ou les molécules activées.

Nous allons voir, en effet, que la molécule d'acide abiétique paraît être directement très peu oxydable, mais qu'il existe un oxyde intermédiaire A(O) qui, du moins sous une forme active, est susceptible de fixer l'oxygène de l'air :



$$(1) \qquad A(O) + (O^2) \longrightarrow A(O)(O^2)$$

Le peroxyde ainsi formé est, lui, capable d'oxyder les molécules A en conduisant, au moins partiellement, à la forme A(O) active :



$$(2) \qquad A(O)(O^2) + 2A \longrightarrow 3A(O)$$

Ces molécules actives A(O) ainsi formées interviendront à leur tour comme catalyseur.

On conçoit donc que, d'après ce mécanisme, la vitesse d'oxydation, d'abord très faible quand le corps ne contient que très peu de produits d'oxydation, *doit croître en raison directe de la quantité d'oxygène absorbée.*

Ce mécanisme, plus ou moins voilé par des actions secondaires [en particulier par la désactivation de l'oxyde A(O)] nous paraît être assez général, au moins dans la série terpénique : tous les corps terpéniques étudiés par nous présentent une vitesse d'oxydation croissante, au moins au début de la réaction. Dans beaucoup de cas, étudiés par Moureu et Dufraisse, on observe plus ou moins nettement cette montée graduelle de la vitesse d'oxydation et l'on peut penser que c'est là un phénomène assez général.

L'étude approfondie du mécanisme de cette autocatalyse nous a paru présenter un vif intérêt, intérêt qui, nous le verrons, est accru par l'espoir d'en tirer une explication simple du phénomène encore si mystérieux qu'est l'action antioxygène.

L'étude dynamique de l'autoxydation de l'acide abiétique nous a fourni, nous le répétons, un exemple très typique d'autocatalyse, et la stabilité relative du catalyseur A(O) nous a permis de préciser le mécanisme de la réaction.

Pour cette étude, nous avons utilisé des solutions concentrées (35 0/0) d'acide abiétique dans le xylène. Deux méthodes de mesure s'offraient à nous.

La première, consistant à mesurer la vitesse d'absorption à pression constante, s'est montrée d'application difficile, à cause de la nécessité d'une agitation et de l'action antioxygène très nette du caoutchouc, action qui fait proscrire absolument l'emploi de ce dernier pour l'amenée de l'oxygène.

Nous avons pu, toutefois, faire par cette méthode, quelques mesures qui ont confirmé, au moins qualitativement, les résultats obtenus par la seconde.

Cette deuxième méthode, que nous avons particulièrement employée ici, consiste à mesurer la vitesse d'absorption du gaz *à volume constant*, en suivant les variations de pression. Voici la description du dispositif employé, assez semblable à celui de Moureu et Dufraisse, mais modifié pour permettre des mesures plus rigoureuses.

A. — *Étude de l'oxydation à volume constant.*

Appareil utilisé. — Cet appareil comporte une ampoule A (*fig.* 1) de 50 cc. dans laquelle on introduit 5 cc. d'une solution d'acide abiétique (à 35 0/0) dans le xylène. L'acide abiétique a été bien purifié par cristallisations successives et conservé à l'abri de l'air. Par C, on fait le vide puis on introduit de l'oxygène pur et sec en lavant plusieurs fois par le gaz, et on ferme finalement C à la lampe. On mesure la pression par le manomètre à mercure BD en ramenant toujours le mercure au niveau B de façon à maintenir le volume constant.

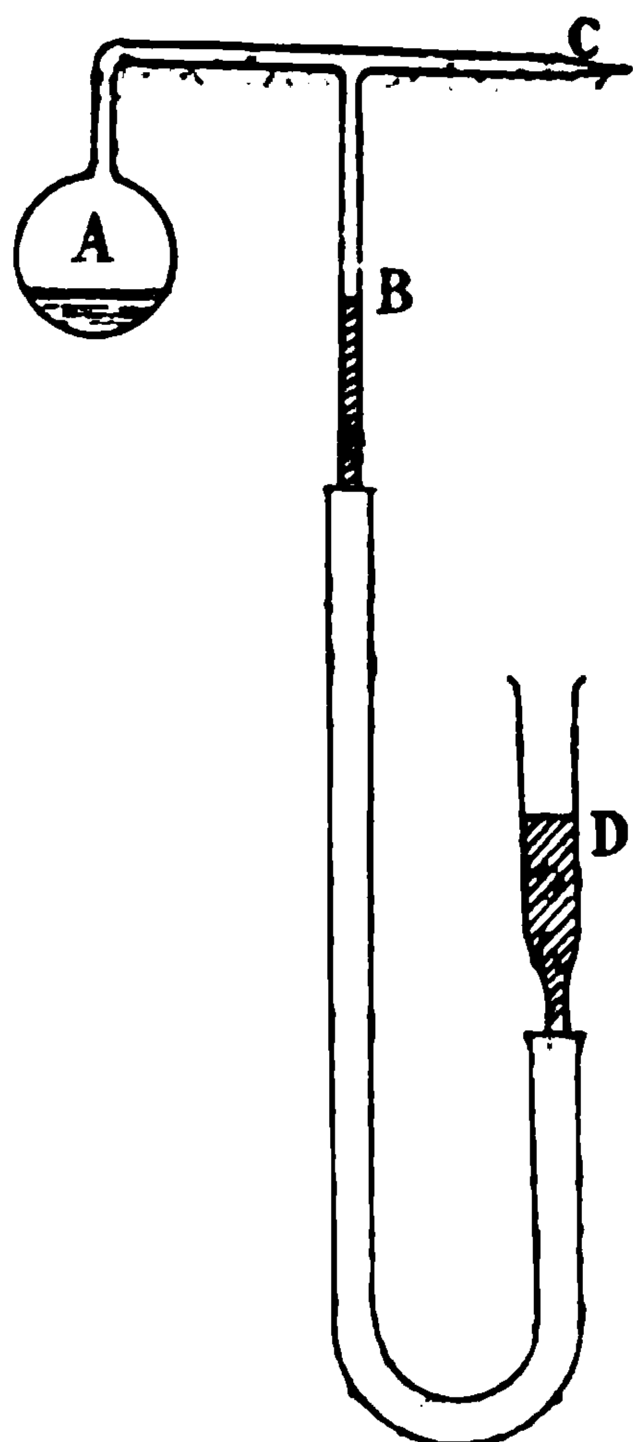


Fig. 1.

La hauteur de mercure est mesurée au cathétomètre. La température (maintenue aussi constante que possible) est mesurée au dixième de degré, et on ramène à chaque opération la pression à ce qu'elle serait à la température initiale. Les expériences sont d'ailleurs faites dans une cave, de façon à maintenir la température aussi constante que possible et à éviter l'action de la lumière. Pour tenir compte du peu d'azote qui reste mélangé à l'oxygène, et de la tension de vapeur du solvant dans la détermination de la pression propre de l'oxygène, on déduit de chaque pression corrigée, la pression finale du gaz restant après l'arrêt complet de la réaction.

On a pu, ainsi, mesurer avec une assez grande précision, la vitesse d'absorption de l'oxygène, en étudiant les variations de la pression en fonction du temps.

Résultats. — Les résultats trouvés sont réunis dans le tableau I et les courbes de la figure 2.

Sur ces courbes, on fait immédiatement les remarques suivantes :

a) La vitesse d'absorption, caractérisée par la vitesse de montée du mercure dans le manomètre, $\frac{dp}{dt}$, croît très nettement au début, atteint un maximum vers 4500 minutes, puis décroît.

b) S'il n'y avait pas d'autocatalyse, on devrait s'attendre à voir diminuer la vitesse d'absorption comme la pression de l'oxygène. C'est $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ qui devrait être constant. Or, on voit que cette valeur (*a*) croît constamment durant l'expérience.

c) Par contre, si l'on excepte la 1re partie de la réaction, on voit que le rapport $b = \frac{100}{p(p_0 - p)} \frac{dp}{dt}$ (dans lequel p_0 est la pression initiale de l'oxygène et p la pression actuelle) est très sensiblement constant. Or, cette nouvelle quantité introduite en dénominateur

TABLEAU I.

Temps en minutes	Températures	(1) p_{20}	$\frac{dp}{dt}$	(1) $a = \frac{100}{p_m} \frac{dp}{dt}$	(1) $b = \frac{100}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$
0	22°5	632,7	»	»	»
512	22,8	613,0	0,038	0,0061	»
1372	»	573,4	0,046	0,0078	0,000195
1908	23,4	542,5	0,057	0,0102	0,000136
3187	21,4	431,7	0,087	0,0179	0,000125
4302	»	327,1	0,094	0,0248	0,000098
4562	20,6	300,2	0,101	0,0321	0,000101
4778	»	279,1	0,097	0,0335	0,000098
5645	19,9	202,4	0,088	0,0375	0,000093
6050	20,4	171,8	0,080	0,0443	0,000098
6200	»	160,6	0,075	0,0452	0,000097
7232	20,0	97,8	0,061	0,0472	0,000094
8568	19,9	50,9	0,035	0,0472	0,000085
9088	20	38,8	0,023	0,0512	0,000087
10541	19,8	15,5	0,016	0,0590	0,000097

(1) p_{20} = pression propre de l'oxygène ramenée à 20°.
p_m = pression moyenne de l'oxygène pendant l'intervalle dt.
p_0 = pression initiale de l'oxygène.

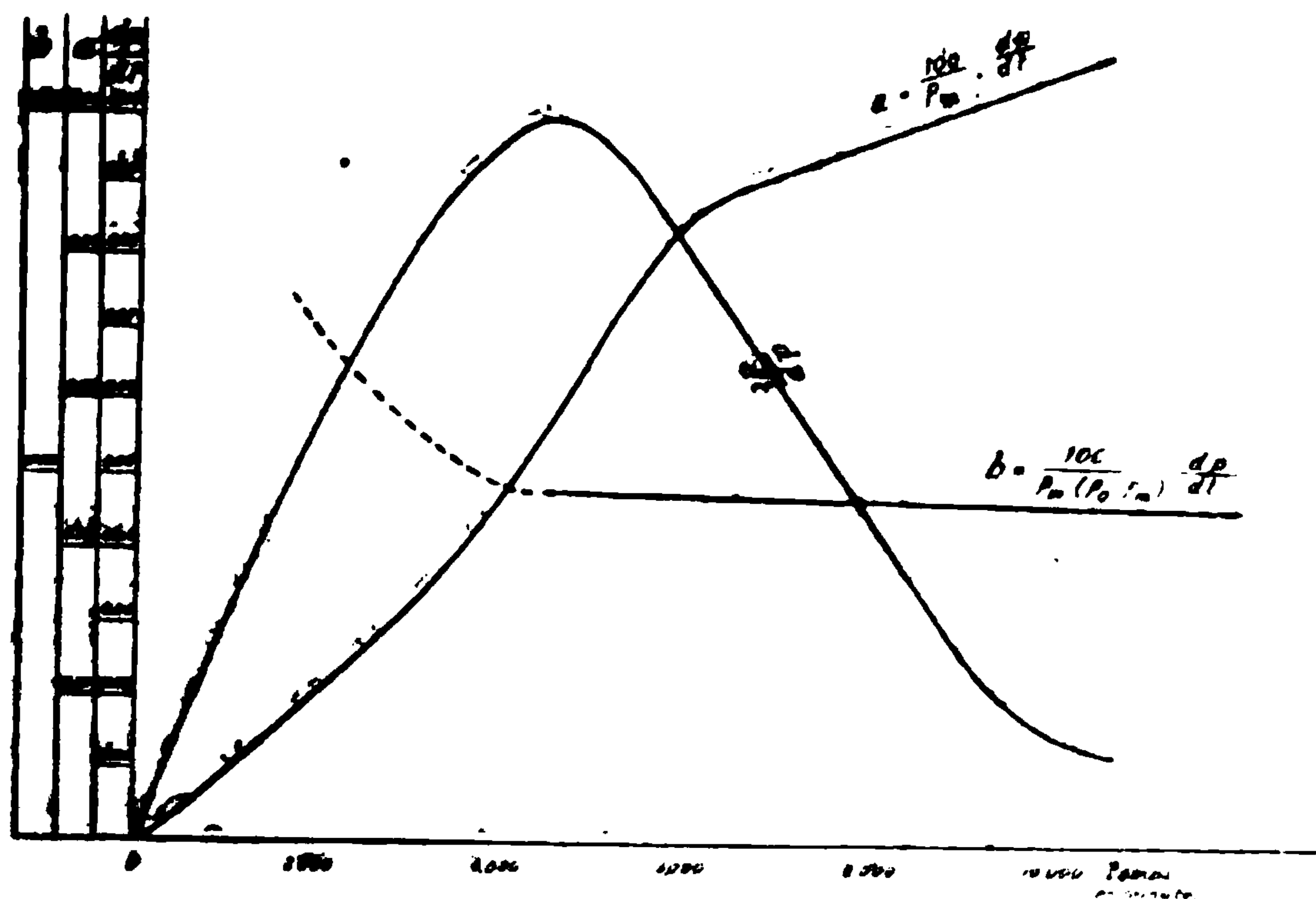


Fig. 2.

[$(p_0 - p)$ = la variation totale de la pression] est proportionnelle à la quantité d'oxygène absorbée.

On peut donc dire que la vitesse d'absorption varie proportionnellement à la quantité d'oxygène absorbée depuis le début de la réaction.

Nous avons fait observer que cette proportionnalité se vérifiait mal au début de l'oxydation, mais on trouve immédiatement une explication de cette anomalie dans la proportion d'oxygène absorbée avant l'expérience ou pendant les manipulations ou encore dans les produits d'oxydation insuffisamment éliminés par les cristallisations.

L'interprétation logique de ces résultats est que l'oxygène absorbé concourt à la formation d'un produit d'oxydation qui joue le rôle de catalyseur positif.

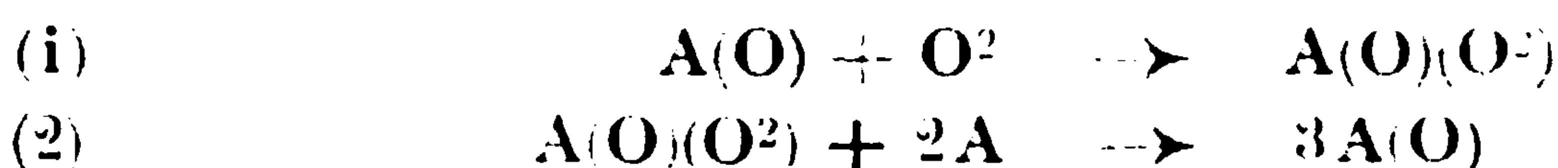
C'est bien un mécanisme d'autocatalyse tel que nons l'avons défini précédemment. Mais cherchons à étudier de plus près le phénomène.

L'expérience nous montre que la vitesse d'absorption de l'oxygène est donnée par la relation :

$$\frac{dp}{dt} = kp\ (p_0 - p)$$

dans laquelle p est la pression de l'oxygène à l'instant t et p_0 sa pression initiale.

Si nous admettons que le mécanisme de l'oxydation est celui qui a été indiqué plus haut, il comporte les deux réactions :



(1) $$A(O) + O^2 \longrightarrow A(O)(O^2)$$

(2) $$A(O)(O^2) + 2A \longrightarrow 3A(O)$$

Les résultats précédents nous portent à conclure que, au moins dans la 1re phase de l'oxydation, la réaction (2) est très rapide par rapport à la réaction (1) qui donne le pas à la réaction. Appliquée à cette réaction (1) la loi d'action de masse nous donne :

(3) $$\frac{dp}{dt} = k \cdot C_{A(O)} \times C_{O^2}$$

C_{O^2} est proportionnel à la pression propre p de l'oxygène ; d'autre part, si l'on admet que tout, *ou du moins une proportion déterminée* de l'oxyde AO produit dans la réaction (2), est obtenu sous la forme active, susceptible d'entrer dans le cycle, la concentration $C_{A(O)}$ est proportionnelle à la quantité d'oxygène absorbée, c'est-à-dire, proportionnelle à la différence $p_0 - p$ entre la pression initiale et la pression actuelle de l'oxygène. La relation (4) devient donc :

$$\frac{dp}{dt} = kp\ (p_0 - p)$$

C'est précisément là la relation trouvée expérimentalement et ce

résultat vient légitimer les suppositions faites. Ils montrent en particulier que l'oxygène agit à l'état moléculaire et non à l'état atomique (1).

Influence de la pression sur la vitesse d'absorption. — On connaît des réactions d'oxydation dans lesquelles la vitesse d'absorption est beaucoup plus grande à basse pression qu'à haute pression. On pourrait supposer qu'il en est de même ici, et que l'accroissement de vitesse de la réaction, constaté quand la pression de l'oxygène diminue, est dû précisément à ce phénomène. Nous avons tenu à vérifier qu'il n'en est rien et que, conformément à l'hypothèse ci-dessus, *la vitesse d'absorption de l'oxygène est bien, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la pression propre du gaz.*

Nous avons, dans ce but, comparé l'oxydation dans 3 tubes aussi identiques que possible, contenant la même proportion de la même solution, mais avec des pressions initiales différentes nous avons trouvé :

	Pression initiale de l'oxygène	Valeur moyenne de $b = \frac{100}{p\,(p_0-p)}\frac{dp}{dt}$
Tube 1............	529,1	0,00803
Tube 2............	698,8	0,00853
Tube 3............	1049,5	0,0077

Pour les pressions basses et moyennes, la vérification est donc bonne.

Pour le tube 3, sous forte pression, la vérification est moins satisfaisante parce que, les vitesses réalisées étant plus fortes, la vitesse de dissolution de l'oxygène dans la solution intervient.

B. — *Etude de l'oxydation à pression constante.*

Nature des produits d'oxydation. — L'étude de l'oxydation à pression constante est difficile et peu précise pour plusieurs raisons : d'abord, nous l'avons dit, on doit éliminer de l'appareil, le caoutchouc qui joue très nettement le rôle d'antioxygène. Ce fait nous oblige à rejeter le dispositif classique consistant a agiter le liquide en présence de gaz dans un réservoir en communication avec le gazogène par un tube flexible. Ensuite, les corrections, toujours importantes, de température et de pression portant sur la totalité du volume gazeux donnent assez d'imprécision aux mesures.

Nous avons cru toutefois bon d'étudier l'oxydation à pression constante, afin de suivre cette oxydation jusqu'à son terme.

Le problème suivant se pose en effet : par la méthode précédente, nous n'avons étudié que le début de la réaction, car la solution xylénique d'acide abiétique n'est qu'en présence de 9 volumes d'oxygène tandis qu'il faudrait 13 volumes pour qu'il se soit fixé

(1) Notons d'ailleurs, que rien ici ne nous oblige à supposer l'activation préalable de l'oxygène.

1 atome d'oxygène par molécule. Nous avons admis que le terme d'oxydation catalyseur est AO, il faut le vérifier et voir ce qui se passe lorsque tout l'accepteur d'oxygène A est oxydé. Ce sont les essais à pression constante et l'étude des produits d'oxydation qui permettent de répondre à ces questions.

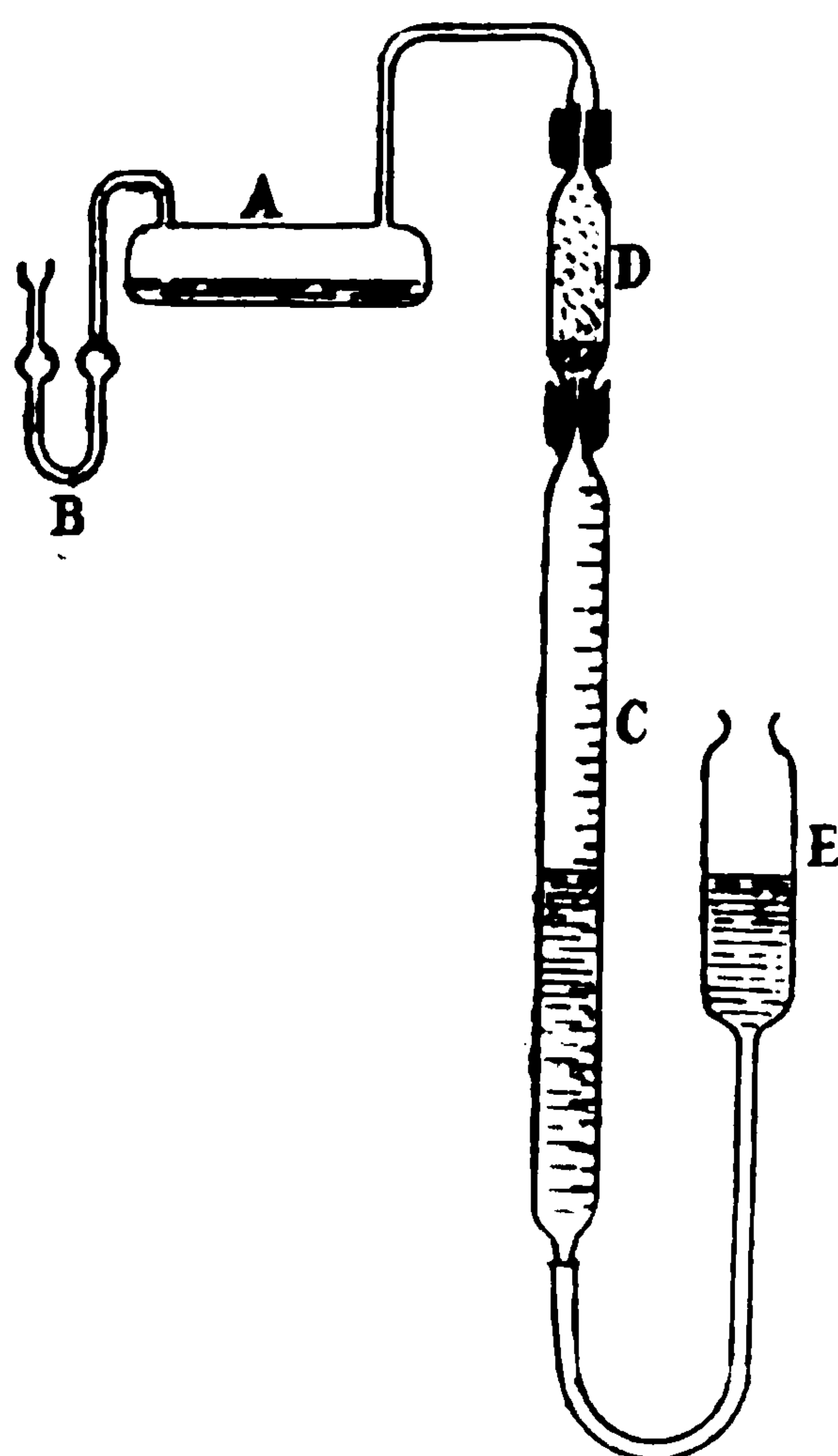


Fig. 3.

Pour l'étude à pression constante, nous avons, après divers essais, été conduits à utiliser un appareil tel que celui représenté par la figure 3. La solution à oxyder était disposée dans le récipient A et communiquait avec le gazomètre C à l'aide d'un joint de mercure. Un tube B, fermé par une goutte de mercure, permettait de chasser, de temps en temps, les gaz étrangers (N en particulier) qui ont tendance à s'accumuler en A. Un tube dessécheur à potasse D était interposé entre le gazomètre et le tube A.

Dans un essai, nous avons employé 30 cc. de solution à 25 0/0 d acide abiétique. Nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau II.

Tableau II.

Temps en heures	Volume absorbé v (corrigé)	$\frac{dv}{dt}$	$\frac{1}{v}\frac{dv}{dt}$	
119,5	10 cc.	0,0014	0,00030	
168,3	43,9	0,0117	0,00042	
198,3	96,6	0,029	0,00041	
240	167	0,031	0,000205	
263,5	207	0,029	0,000152	
294	255.6	0,0244	0,000106	fixation
368,5	358,6	0,0235		de O^2
415	424,5	0,023		pour 570 cc.
503	500,6	0,0144		
551,5	537.5	0,0128		
623	574,3	0,0085		
671	595,2	0,007		

La loi d'action de masse nous fait prévoir ici une vitesse d'absorption :

$$\frac{dv}{dt} = k.C_{A(O)} = k'v$$

v étant la quantité d'oxygène absorbée depuis le début. Cette vérification est beaucoup moins bonne que dans les essais précédents. La vitesse d'absorption croît bien dans la 1re partie de l'opération, et le rapport $\frac{1}{v}\frac{dv}{dt}$ reste grossièrement constant, mais rapidement la vitesse atteint un maximum qu'elle ne dépasse pas, et le rapport précédent décroît alors rapidement. Ce fait est attribuable à l'impossibilité, où l'on est ici d'agiter; la vitesse d'absorption est limitée par la vitesse de dissolution de l'oxygène. Mais on constate en tout cas que :

1° La vitesse d'absorption commence à décroître quand la quantité d'O absorbée correspond à environ 1 atome par molécule;

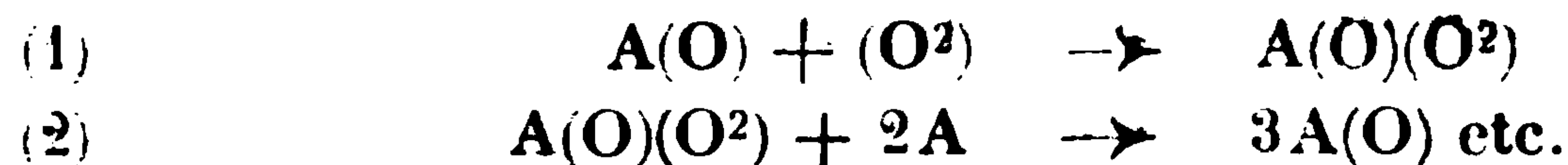
2° La vitesse subit une nouvelle chute importante quand la quantité d'O absorbée correspond à la fixation de O^2 par molécule d'acide.

Nous avons étudié ce produit final d'oxydation (5). Ce produit est amorphe; il se décompose vers 200°: tous nos essais en vue d'obtenir une cristallisation du produit brut ou d'une de ses fractions ont échoué. Nous reviendrons ultérieurement sur son étude.

Nous dirons seulement ici que c'est un produit complexe, comportant surtout des constituants de formule $C^{20}H^{30}O^4$, souillés toutefois de produits plus oxygénés, et de produits moins oxygénés.

Mécanisme de l'oxydation. — Les résultats qui précèdent nous permettent de préciser le mécanisme de la réaction. Puisque le maximum de la vitesse d'oxydation est obtenu sensiblement pour la fixation d'un atome d'oxygène par molécule d'acide abiétique, on peut en conclure que c'est bien à l'oxyde AO que doit être attribué le rôle catalytique (A représentant la molécule d'acide abiétique).

Dans la 1re partie de l'oxydation, ont lieu les réactions déjà signalées :


(1) $A(O) + (O^2) \rightarrow A(O)(O^2)$

(2) $A(O)(O^2) + 2A \rightarrow 3A(O)$ etc.

Cette réaction se produira tant qu'il y aura des molécules A à oxyder et la vitesse d'absorption croîtra tant que la concentration en A ne deviendra pas telle que la vitesse de la réaction (2) devienne du même ordre ordre de grandeur que celle de la réaction (1).

Mais, quand toutes les molécules A sont oxydées, que se passe-

(5) Le produit étudié ici a été obtenu par oxydation à volume constant en présence d'un catalyseur (abiétate de Co) mais l'oxydation conduit dans ce cas, au même résultat final : fixation de O^2.

t-il? L'étude précédente montre que le produit tend, au moins dans une 2e phase, vers la formation d'un oxyde AO^2. On doit donc admettre que, dans cette 2e phase, la réaction dominante est la suivante :



(3) $A(O) + A(O)(O^2) \rightarrow 2A(O^2) \rightarrow 2AO^2$ stable

Cette stabilisation pouvant d'ailleurs s'effectuer de plusieurs manières en donnant des produits de configuration variée.

A côté de cette réaction (3) les produits intermédiaires pourront se transformer d'ailleurs en produits stables :



(4) $A(O) \rightarrow AO$ stable



(5) $A(O)(O^2) \rightarrow AO^3$ stable

La possibilité de la réaction (4) semble d'ailleurs confirmée par le fait que, si on arrête dans une oxydation l'afflux d'oxygène pendant plusieurs heures, pour le rétablir ultérieurement, la réaction ne reprend pas sa vitesse précédente mais repart d'autant plus lentement que l'arrêt a été plus prolongé; puis elle s'accélère progressivement. De même le produit d'oxydation provenant d'un tube arrêté par manque d'oxygène, n'est pas un catalyseur pour l'oxydation. On doit donc admettre (et ceci est d'ailleurs bien d'accord avec la conception que nous avons des molécules actives) que l'oxyde A(O) perd rapidement son activité dès qu'il cesse de participer au cycle d'oxydation :



$A(O) \rightarrow AO$ stable

Résumé. — En résumé, dans ce qui précède, nous avons montré que l'autoxydation de l'acide abiétique présente un exemple très intéressant d'autocatalyse. L'étude dynamique nous a permis d'en élucider le mécanisme.

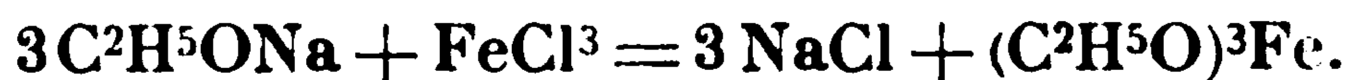
Dans une prochaine note, nous étudierons l'influence des catalyseurs sur cette oxydation.

(Laboratoire de l'Institut du Pin.)

N° 4. — Sur l'éthylate ferrique. Réponse au mémoire de MM. Thiessen et Kœrner (1); par M. R. SUTRA.

(9.12.1929.)

Pour obtenir l'éthylate ferrique, Grimaux (2) fit agir le chlorure ferrique en solution dans l'alcool absolu sur une solution alcoolique d'éthylate de sodium ; les quantités de substances employées étaient celles calculées par l'équation :



$$3C^2H^5ONa + FeCl^3 = 3NaCl + (C^2H^5O)^3Fe.$$

(1) THIESSEN et KŒRNER, *Zeit. anorg. Chem.*, 1929, t. **180**, p. 65.
(2) GRIMAUX, *C. R.*, 1884, t. **98**, p. 105 et *Bull. Soc. chim.*, 1884, t. **41**, p. 57.

Cet auteur annonça que cette réaction se faisait conformément à cette équation, et que l'addition de la solution de chlorure ferrique à la solution d'éthylate de sodium provoquait la précipitation de chlorure de sodium pur; la solution alcoolique brune contenait l'éthylate ferrique, ne renfermait pas de chlorure de sodium et avec l'eau donnait un précipité d'hydrate ferrique.

M. Grimaux ne put isoler, en distillant l'alcool, un produit bien défini; les analyses donnèrent toujours un déficit en carbone : 18,5 0/0, nombre maximum trouvé, au lieu de 37,7 0/0.

Ces résultats s'expliquent par la décomposition facile du produit par l'eau ou par la soude; il est en effet extrêmement difficile de ne pas introduire des traces d'eau ou de soude au moment de l'addition de chlorure ferrique d'une part et de sodium d'autre part à l'alcool absolu; en chassant l'excès d'alcool de la solution brune d'éthyiate ferrique, les concentrations en eau et soude augmentent et deviennent suffisantes pour provoquer une décomposition partielle.

Quelques années plus tard, M. Nicolardot (3) reprit ces expériences, et fit les observations suivantes : le précipité de chlorure de sodium est toujours ferrugineux, et la solution alcoolique brune contient toujours du chlorure de sodium. Sa conclusion fut la suivante : l'éthylate ferrique n'existe pas, le produit soluble dans l'alcool est une combinaison de fer et de sodium.

C'est avec ces renseignements que je repris l'étude de l'éthylate ferrique, dans le but de rechercher s'il était susceptible de donner avec l'aldéhyde acétique la réaction de Tischtschenko.

Devant les résultats incertains obtenus par l'action du chlorure ferrique sur l'éthylate de sodium, j'ai recherché d'autres réactions capables de fournir l'éthylate ferrique.

Tous les essais tentés par action directe sur l'alcool absolu ont échoué (fer réduit par l'hydrogène. amalgame de fer avec ou sans les catalyseurs favorisant l'attaque de l'alcool absolu par l'aluminium).

Toutefois, le fer réduit de MM. Job et Reich (4) attaque l'alcool absolu; je rappelle que ce fer est extrêmement actif : il décompose l'eau à froid, au contact de l'air il devient incandescent et s'oxyde spontanément. Il s'obtient par action du chlorure ferrique en solution dans l'éther anhydre sur une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium, l'opération se fait en atmosphère d'azote. La réaction est la suivante :



$$2\,FeCl^3 + 6\,C^6H^5MgBr = 2Fe + 6MgBrCl + 3C^6H^5.C^6H^5.$$

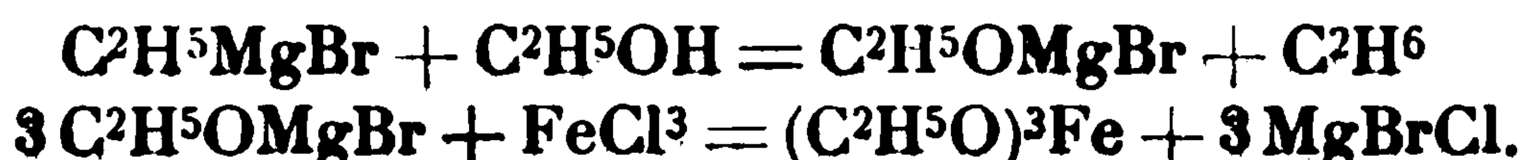
Malheureusement l'activité de ce fer diminue avec le nombre des lavages à l'éther ou au benzène anhydres destinés à l'élimination du diphényle et des éthérates de magnésium; la solution brune obtenue après addition d'alcool est souillée de ces dernières subs-

(3) M. Nicolardot, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 857 et *Ann. chim.*, 1905, t. **6** (8) p. 355.

(4) MM. Job et Reich, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 1439.

tances, elle donne avec l'eau un précipité d'hydrate de fer et de diphényle, après filtration la solution incolore ne contient plus de fer (très légère coloration rose avec le sulfocyanure de potassium), mais fournit, après avoir ajouté les réactifs convenables, un précipité abondant de phosphate ammoniacomagnésien.

J'ai ensuite étudié l'action du chlorure ferrique sur l'éthylate bromomagnésien; cet éthylate s'obtient par addition d'alcool absolu, étendu de son volume d'éther anhydre, sur le bromure d'éthylmagnésium en solution éthérée. Les équations sont les suivantes :



$$C^2H^5MgBr + C^2H^5OH = C^2H^5OMgBr + C^2H^6$$
$$3\,C^2H^5OMgBr + FeCl^3 = (C^2H^5O)^3Fe + 3\,MgBrCl.$$

Toutes ces opérations se font dans le même appareil. Celui-ci comprend un ballon de 500 cc. à trois tubulures; l'une des tubulures latérales communique avec un gazomètre contenant de l'azote, l'autre, munie d'une burette, permet l'introduction des différents réactifs, et la tubulure centrale comprend un agitateur à joint de mercure. L'appareil est purgé par un courant d'azote, desséché par un barbotage dans des flacons laveurs à acide sulfurique. Après avoir mis en marche l'agitateur, le mélange d'alcool-éther est ajouté goutte à goutte dans le ballon, refroidi extérieurement par un mélange réfrigérant glace et sel, à la solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium, préalablement titrée par la méthode de MM. Job et Reich (5); elle contient 3/10 de molécule C^2H^5MgBr, soit 39gr,9 (1 cc. correspond à environ 0gr,8). L'éthane se dégage, et le mélange se trouble par suite de la formation d'éthylate bromomagnésien, insoluble dans la quantité d'éther utilisé. Après addition de la solution titrée de chlorure ferrique (1/10 de molécule $FeCl^3$ soit 16gr,25) dans l'éther (environ 120 cc.) le mélange devient limpide et prend une coloration brune.

Cette solution donne avec l'eau un précipité d'hydrate ferrique, et le filtrat ne renferme plus de fer, mais fournit une précipitation abondante de phosphate ammoniacomagnésien.

J'ai remarqué que l'introduction de solvants anhydres (alcool, benzène) à cette solution brune provoque un grand dégagement de chaleur et la précipitation d'une poudre jaunâtre très légère; celle-ci renferme les chlorure et bromure de magnésium mais contient toujours du fer.

Analyse. — 0gr,9350 de poudre ont donné 0gr,0090 Fe^2O^3 et 0gr,2580 de $P^2O^7Mg^2$ ce qui correspond à la composition suivante : 0gr,324 de MgBrCl soit 34,6 0/0; 0gr,021 de $(C^2H^5O)^3Fe$ soit 2,2 0/0 et 63,2 0/0 de solvant (éther).

Cette poudre, très hygroscopique, se transforme au contact de l'air en donnant une solution colloïdale d'hydrate ferrique.

Après cette précipitation, la solution brune d'éthylate ferrique renferme encore des halogénures de magnésium dont la proportion varie d'une expérience à une autre (en moyenne le 1/10 de la quantité d'éthylate).

(5) MM. Job et Reich, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 1414.

Il est possible d'éliminer complètement les sels de magnésium par concentration et précipitation successives, mais l'expérience montre que ces traitements répétés introduisent des traces d'eau, et par suite la teneur en fer du résidu diminue, ce qui conduit à des nombres éloignés de la formule $(C^2H^5O)^3Fe$.

J'ai obtenu de meilleurs résultats en abandonnant à elle-même, dans un récipient fermé, la solution brune concentrée dans le vide après une première précipitation : au bout de plusieurs jours il se forme un dépôt cristallin d'une substance brun noir composée principalement d'éthylate ferrique.

Analyse. — 0gr,4880 donnent 0gr,2006 de Fe^2O^3 et 0gr,0080 de $P^2O^7Mg^2$. MgBrCl : 0,76 0/0; Fe : 28,8 0/0, calculé pour $(C^2H^5O)^3Fe$: 29,3 0/0.

Toutes les distillations sous le vide de la trompe à mercure ont échoué.

En répétant l'expérience de Grimaux, j'ai pu comparer les solutions d'éthylate de fer provenant de réactions différentes; toutes ont un aspect identique : elles donnent avec l'eau un précipité d'hydrate ferrique, et le filtrat ne contient plus de fer.

L'éthylate de fer ne donne pas avec l'aldéhyde acétique d'acétate d'éthyle comme l'éthylate d'aluminium (réaction de Tischtschenko), l'action est plus simple : l'aldéhyde se polymérise et s'aldolise.

MM. Thiessen et Kœrner (6) ont repris l'expérience de Grimaux, et en abandonnant la solution brune ont obtenu des cristaux; la teneur en fer de ceux-ci baisse avec le temps conformément à mes expériences.

En éliminant l'alcool imprégnant les cristaux par un dispositif spécial, ces auteurs obtiennent d'excellentes analyses de fer, et par ébullioscopie des poids moléculaires compris entre 186.2 et 210.9 (nombre théorique : 190.8) : ils signalent une teneur en chlorure de sodium de 0,62 0/0 dans les cristaux d'éthylate de fer, teneur qui tombe à 0,078 0/0, puis à 0,0097 0/0 par cristallisations successives; dans cette expérience ils n'indiquent pas avoir fait des dosages comparatifs de fer, car il est vraisemblable qu'ils auraient constaté une diminution très sensible du pourcentage en fer au fur et à mesure de l'élimination du chlorure de sodium. D'autre part MM. Thiessen et Kœrner ne semblent pas avoir eu connaissance du travail de M. Nicolardot (7) qui niait l'existence de l'éthylate ferrique.

En résumé l'éthylate de fer peut être considéré comme connu, diverses réactions le mettent en évidence, mais il n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté.

L'éthylate de fer préparé jusqu'à présent contient toujours des impuretés ; soit du chlorure de sodium, soit des halogénures de magnésium dans une proportion un peu supérieure à 0,5 0/0. Cette particularité est due à la très grande altérabilité de ce produit qui empêche toute recristallisation.

(Laboratoire de Chimie de l'Institut de biologie physico-chimique Ed. de Rothschild.)

(6) MM. Thiessen et Kœrner, *loc. cit.*

(7) M. Nicolardot, *loc. cit.* et Beilstein, 4e édition, t. 1, p. 314.

N° 5. — Homologues de l'éphédrine ; par E. FOURNEAU et M. Charles E. BARRELET.

(27.11.1929).

1. — Partie théorique.

Bien que la découverte de l'éphédrine par Nagaï (1) remonte à l'année 1887 et bien que son action mydriatique ait été mise en évidence à la même époque, cet alcaloïde important n'est entré dans la thérapeutique qu'à partir de 1924. C'est durant cette année que Chen et Schmidt (2) ont remarqué ses propriétés physiologiques jusque-là inconnues, propriétés qui sont dues certainement à sa structure chimique très voisine de celle de l'adrénaline.

Plusieurs isomères de l'éphédrine ont été préparés par E. Fourneau (3) et ses élèves, mais c'est Eberhard (4) qui a réussi le premier à l'obtenir, sous sa forme racémique il est vrai. L'alcaloïde naturel se présente, en effet, sous une de ses formes optiquement actives : la forme lévogyre. On trouve également, dans l'éphédra à côté de l'éphédrine gauche, son isomère, la pseudo-éphédrine, qui est dextrogyre. E. Schmidt (5) et Emde (6) ont prouvé que l'éphédrine et la pseudo-éphédrine ne sont que les stéréo-isomères du 1-phényl-2-méthylaminopropanol-1.

La synthèse complète de l'éphédrine et de la pseudo-éphédrine et de leurs isomères racémiques et optiquement actifs n'a été effectuée qu'en 1920 par Spath et Göhring (7). Depuis, on a beaucoup travaillé la question. De nouveaux procédés sont dus à S. Kanao (8), à H. F. Manske et Treat B. Johnson (9) et à Skita (10). Le travail le plus complet et le plus récent sur la synthèse de l'alcaloïde et de tous ses isomères a été publié par Nagaï et Kanao (11). Enfin une belle étude pharmacodynamique de l'éphédrine à laquelle est annexée une bibliographie très complète, a été publiée par Paul Boyer et Jeanne Lévy (12).

Les travaux de Chen ont naturellement conduit l'industrie chimique à mettre l'éphédrine sur le marché. On connaît aujourd'hui au moins trois éphédrines industrielles, une éphédrine natu-

(1) Nagaï, *Berl. kl. W.*, 1887, t. **38**.
(2) Chen et Schmidt, *J. Pharm. exp. Ther.*, 1924, t. **24**, p. 339-35.
(3) E. Fourneau, *J. pharm. et chim.* (6), 1904, t. **20**, p. 481-492 ; 1907, t. **25**, p. 593.
(4) Eberhard, *Arch. d. Pharm.*, 1915, t. **252**, p. 62-91 ; 1917, t. **255**, p. 140-150.
(5) E. Schmidt, *Arch. d. Pharm.*, 1908, t. **246**, p. 210-243 ; 1909, t. **247**, p. 148 ; 1914, t. **252**, p. 89-138.
(6) H. Emde, *Arch. d. Pharm.*, 1911, t. **249**, p. 369.
(7) Spath et Gohring, *Mon. f Ch.*, 1920, t. **41**, p. 319-338.
(8) S. Kanao, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1927, n° 540.
(9) Manske et Johnson, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 580 et 1906.
(10) A. Skita, E. Keil, *Zeit f. angew. Chem.*, 1929, t. **42**, p. 501-503.
(11) Nagai et Kanao, *Ann. Chem.*, 1929, t. **470**, p. 157-182.
(12) Paul Boyer et Jeanne Lévy, *Bull. Sc. pharm.*, 1928, t. **35**, p. 431-465.

relie, surtout vendue par la Maison May et Baker Ltd de Londres; l'éphédrine racémique, mise au point par la Maison Merck de Darmstadt, sous le nom d'*Ephétonine*; enfin la *Sanédrine* (Rhône-Poulenc) ou éphédrine synthétique lévogyre, absolument identique au produit naturel, et dont la fabrication donne la mesure de l'état de développement scientifique auquel est arrivée l'industrie des produits pharmaceutiques.

Le succès toujours croissant de l'éphédrine dans la thérapeutique a suggéré la préparation et l'application de ses homologues. Une série de ces homologues, préparés par Hyde, Browning et Adams (13) sont substitués à l'azote, par des restes alcoylés autres que CH^3. Une autre série comprend ceux dans lesquels le CH^3, qui est fixé au carbone, est remplacé par d'autres groupements alcoylés : éthyle, propyle, butyle, etc.

Avant que les travaux de Hyde, Browning et Adams aient été publiés, nous avions déjà préparé des homologues semblables de l'éphédrine dont la plupart ont été décrits dans le mémoire de ces auteurs (14); toutefois ayant un peu modifié les méthodes qu'ils ont employées et ayant poussé plus loin les recherches sur l'un de ces corps, nous en donnerons la préparation dans la partie expérimentale du présent travail.

La constitution de l'éphédrine étant maintenant définitivement prouvée, non seulement la synthèse de cet alcaloïde a pu être réalisée grâce à diverses méthodes mais on a pu éclaircir, à l'aide de procédés très délicats, ses relations stéréochimiques (14).

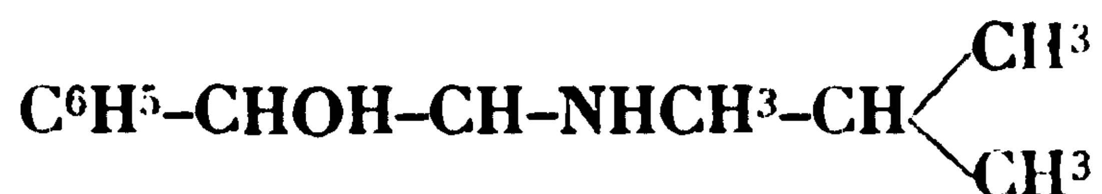
Nos deux homologues supérieurs de l'éphédrine dans lesquels le groupe alcoolique est placé en alpha par rapport au reste phénylique et où le groupe monométhylamine — paraissant nécessaire pour son action physiologique (15) — est en position bêta sont :

(1) Le (*1-phényl-2-méthylamino-butanol-1*).



$$C^6H^5\text{-CHOH-CHNHCH}^3\text{-}C^2H^5$$

(2) Le (*1-phényl-2-méthylamino-inobutyl-carbinol-1*).

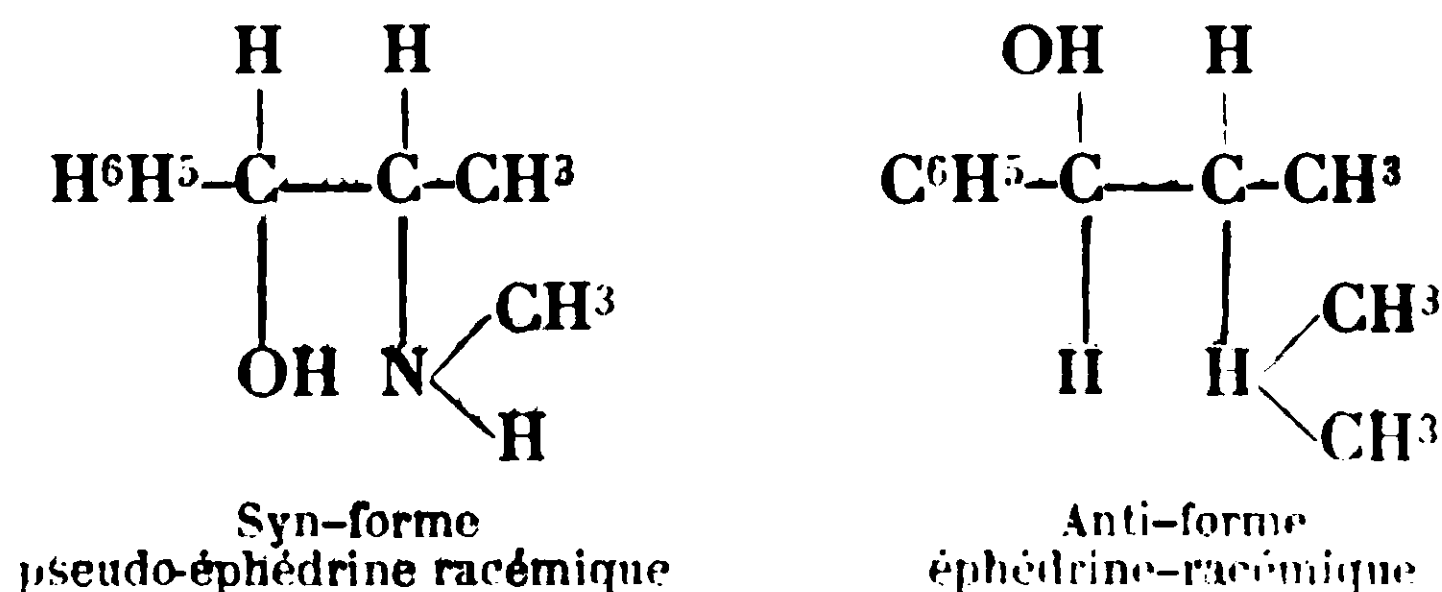


$$C^6H^5\text{-CHOH-CH-NHCH}^3\text{-CH}\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Chacune de ces deux bases a, comme l'éphédrine, deux atomes de carbone asymétriques avec une substitution différente, elles doivent donc exister sous six formes isomériques. Car il est évident que par racémisation d'un de ces deux systèmes asymétriques, l'autre restant stable, il se forme deux combinaisons qui ne sont pas énantiomorphes, mais plutôt différentes par leur solubilité, leur point de fusion et leur pouvoir rotatoire, tandis que les autres propriétés chimiques doivent être absolument les mêmes.

(13) HYDE, BROWNING et ADAMS, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1928, t. 50 p. 2292.
(14) H. EMDE, *Helv. chim. Acta*, 1929, t. 12, p. 365-405.
(15) E. FOURNEAU, *Préparation des médicaments organiques*, J. B. Baillière, Paris, 1921, p. 178.

Nous avons donc ici simplement un exemple d'une diastéréomérie dans laquelle les deux isomères se distinguent par les positions occupées par le groupement méthylaminé et le groupement oxhydrylique. L'opinion de Manske et Johnson (16) ainsi que celle de H Emde sont que, dans l'éphédrine, le groupe OH et le groupe $NHCH^3$ sont en position éloignée tandis que dans la pseudoéphédrine les deux groupes sont voisins. On peut représenter cette relation en reproduisant les deux racémates par des formules monomoléculaires de formes anti et syn :



Syn-forme pseudo-éphédrine racémique
Anti-forme éphédrine-racémique

Ce phénomène explique très bien qu'on ne puisse effectuer le moindre changement dans la structure chimique de ces corps sans influencer leur pouvoir rotatoire, et en particulier on remarque, par exemple, dans le cas de l'éphédrine, une transposition de l'éphédrine droite en pseudo-éphédrine gauche (ou inversement) à la suite de plusieurs réactions chimiques.

Cette transposition peut bien s'expliquer quand on considère l'atome de carbone asymétrique qui porte le groupement oxhydryle alcoolique, plus facilement inversible ; de nombreux cas de transformation de corps optiquement actifs par la fonction alcoolique sont en effet connus. D'ailleurs il a été récemment prouvé par H. Emde que dans le cas de la transformation, par HCl, PCl^5 ou PBr^5, de l'éphédrine gauche en ψ-éphédrine droite, c'est le groupe alcoolique qui subit une transposition ; Emde a pu, en effet, isoler l'α-phényl-α-chloro-β-méthylamino-propane en effectuant une transposition par chauffage avec HCl concentré.

L'action pharmacologique des homologues supérieurs de l'éphédrine (racémates) étant plus faible que celle de l'éphédrine et paraissant diminuer avec le nombre croissant des atomes de carbone de la chaîne latérale (17-18), nous nous sommes bornés à isoler les deux formes racémiques de l'homologue le plus proche de l'éphédrine : le (*1-phényl-2-méthyl-amino-butanol-1*). Faute de matière première nous avons seulement dédoublé un de ces deux racémates en ses formes optiquement actives.

Une comparaison de ces deux corps optiquement actifs avec la Sanédrine (éphédrine gauche synthétique) a montré que l'éphédrine est manifestement plus active que son homologue supérieur méthylé dans la chaîne latérale (Laboratoire de M. Tiffeneau).

(16) Manske et Johnson, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1929, t. 51, p. 580 et 1906.
(17) Paul Boyer et Jeanne Lévy, *Bull. Sc. pharm.*, 1928, t. 35, p. 431-465.
(18) Hyde, Browning et Adams, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1928, t. 50, p. 2292.

Des deux isomères, le produit gauche est plus actif, il semble donc que ce soit la règle dans le groupe de l'éphédrine (adrénaline, éphédrine et l'homologue de cette dernière) :

		Hypertension	Durée
Ephédrine naturelle	0,0005	2,1 cm. Hg	58″
(*1-phényl-2-méthyl-amino-butanol-1*) droit	0,00055 (19)	0,6 »	24″
Isomère gauche	0,00055	0,8 »	32″

Dans le but d'élargir nos connaissances, dans la série de l'éphédrine, sur les relations qui existent entre l'action physiologique et la constitution chimique, nous avons encore préparé un autre isomère le *1-phényl-2-méthyl-amino-butanol-1* dans lequel le groupe oxydryle alcoolique est en position 3 par rapport au groupe phényle ; c'est :



$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHNHCH\text{-}CHOH\text{-}CH^3$$

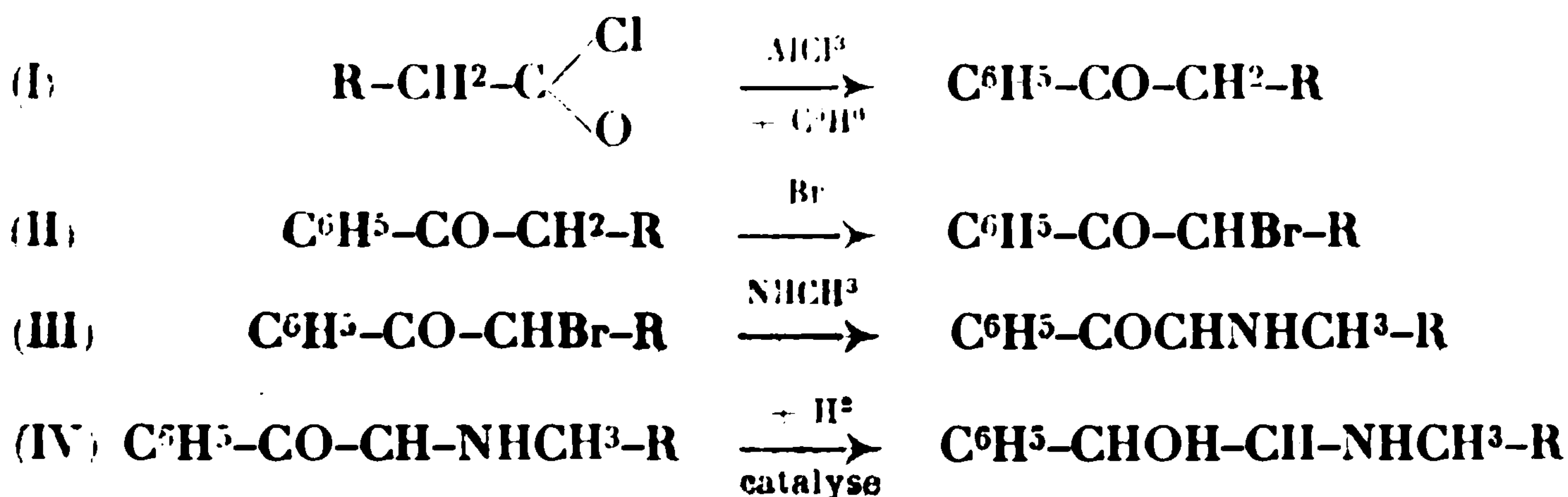
De cet homologue de l'éphédrine nous avons aussi préparé le dérivé dimétbylaminé (20) :



$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHN(CH^3)^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3$$

La synthèse de ces amino-alcools a été effectuée en réduisant les monométhyl- et diméthyl-aminocétones obtenues respectivement par action d'une solution benzénique de monométhyl- ou de diméthylamine sur les α-bromocétones.

Le schéma suivant montre toutes les phases de la préparation de l'un de ces amino-alcools :



(I) $R\text{-}CH^2\text{-}C\begin{smallmatrix}Cl\\O\end{smallmatrix} \xrightarrow[+C^6H^6]{AlCl^3} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R$

(II) $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R \xrightarrow{Br} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}R$

(III) $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}R \xrightarrow{NHCH^3} C^6H^5\text{-}COCHNHCH^3\text{-}R$

(IV) $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}NHCH^3\text{-}R \xrightarrow[\text{catalyse}]{+H^2} C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH\text{-}NHCH^3\text{-}R$

Les méthodes employées pour la synthèse sont connues et on ne rencontre pas de difficultés dans la préparation des produits intermédiaires.

Pour la réduction catalytique nous avons utilisé le noir de platine préparé à froid (21) par action de la soude sur une solution

(19) A nombre égal de molécules, 0gr,0005 d'éphédrine correspondent à 0gr,00055 de l'homologue supérieur.

(20) Pour la préparation de ces substances nous avons eu l'aide précieuse de Mlle Brydowna.

(21) O. Loew, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 289.

aqueuse de chlorure de platine en présence de formol. Ce catalyseur a donné, dans la préparation de l'éphédrine, l'éphédrine racémique pure presque exempte de pseudo-éphédrine, alors qu'avec le palladium la proportion de la pseudo-éphédrine (22) est plus forte. Avec l'homologue supérieur c'est également la forme correspondante à l'éphédrine qui domine; toutefois nous avons pu isoler des eaux-mères une petite quantité de substance correspondant à la pseudo-éphédrine.

Pour transformer le (*1-phényl-2-méthyl-amino-butanol*) obtenu comme il est décrit ci-dessus, en son isomère correspondant à la pseudo-éphédrine, on traite à chaud le chlorhydrate par HCl à 25 0/0. La transposition est incomplète car il se forme un équilibre correspondant à environ 50 0/0 de chaque isomère, comme c'est le cas pour l'éphédrine.

Nous avons effectué nos essais de transposition avec la forme racémique, car nous n'avons eu à notre disposition qu'une très petite quantité de la base dédoublée, ce qui a rendu plus malaisée la preuve de la présence d'une forme épimère correspondant à la pseudo-éphédrine; il est en effet plus facile d'observer le changement du pouvoir rotatoire que de séparer les deux isomères racémiques par recristallisations.

Après le chauffage avec ClH à 25 0/0, nous n'avons pas réussi à séparer la forme pseudo à l'état pure par recristallisation directe des chlorhydrates. Mais, en passant par les picrates, nous avons pu en isoler deux bien différents dont l'un est le même que celui de l'amino-alcool pur (F. 168°) qui domine après l'hydrogénation et dont l'autre, d'un jaune plus clair, et de forme cristalline différente (F. 149°) ressemble au picrate provenant de l'amino-alcool isolé des eaux-mères de l'hydrogénation.

En résumé, l'hydrogénation de l'amino-cétone fournit deux bases, et on obtient également ces deux bases en traitant l'une d'elles par l'acide chlorhydrique.

Dans le cas de l'éphédrine, la forme racémique a été dédoublée par l'acide tartrique (Kanao) (23). Déjà Späth (24) avait préparé par voie de synthèse les formes optiquement actives en dédoublant la pseudo-éphédrine, avec l'acide tartrique droit et en transformant ensuite ces pseudo-éphédrines actives en éphédrines gauche et droite au moyen de l'acide chlorhydrique.

Tout récemment les usines de l'I. G. Farbenindustrie (25) ont pris un brevet pour dédoubler l'éphédrine synthétique par l'acide tartrique gauche. Manske et Johnson (26) n'y sont pas parvenus, pas plus par cet acide que par l'acide camphosulfonique droit, mais le dédoublement par l'acide mandélique leur a donné facilement les antipodes optiques.

Nous avons voulu essayer également l'acide tartrique dans notre

(22) A. Eberhard, *Arch. d. Pharm.*, 1917, t. **255**, p. 140.
(23) Kanao, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1927, n° 540.
(24) Spath et Gohring, *Mon. f. Ch.*, 1920, t. **41**, p. 319-338.
(25) Brit, *Chem. Abstracts*, 1927, p. 297-385; 1929, t. **23**, p. 2724.
(26) Manske et Johnson, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 580 et 1906.

cas. Malgré des essais très nombreux de dédoublement du (*1-phényl-2-méthylamino-butanol*) avec l'acide tartrique droit et gauche nous n'avons pas réussi à avoir les isomères optiquement actifs.

Un acide avec lequel on arrive très facilement à dédoubler l'éphédrine a été préparé par E. Fourneau et V. Nicolitch (27) : c'est l'acide phénylméthyl-glycineamide arsinique (droit et gauche). Nous l'avons appliqué au dédoublement de notre base ; l'essai a été des plus satisfaisants,

II. — Préparations.

I. — *Préparation du (1-phényl-2-méthyl-amino-butanol-1).*

1. *Phényl-propyl-cétone* $C^6H^5.CO.C^3H^7$. — Dans un ballon d'un litre, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube de dégagement, on mélange 400 grammes de benzène sec avec 106 grammes de chlorure de butyryle; on y ajoute, peu à peu, à la température ordinaire, 160 grammes de chlorure d'aluminium pulvérisé. Le liquide se colore en rouge foncé. De temps en temps on agite le ballon. On abandonne une heure à basse température, puis on chauffe jusqu'à 50° pendant une heure. Verser avec précaution sur de l'eau glacée et décanter. Laver deux fois à l'eau pure, puis à l'eau contenant un peu de carbonate de soude et encore une fois à l'eau. On sèche sur du sulfate de soude et on distille. Recueillir ce qui passe entre 215° et 225° sous pression ordinaire ou dans le vide entre 113 et 115° sous 17 millimètres. Rendement 60 à 65 0/0 de la théorie.

2. *α-Bromo-propyl-phényl-cétone* $C^6H^5.CO.CHBr.CH^2CH^3$. — Même appareil que pour la préparation de la cétone précédente. On dilue 75 grammes de cette dernière dans 300 cm^3 de benzène, puis on fait couler, goutte à goutte, à la température ordinaire, 80 grammes de brome. Pour dégager le HBr libéré on fait passer un courant de CO^2 dans la liqueur. Qnand presque toute la quantité de brome calculée a réagi, on chauffe progressivement le liquide jusqu'à la température du bain-marie. On distille le benzène au bain-marie. à la pression ordinaire, puis on fractionne le résidu dans le vide. Dès que le benzène est complètement chassé, la première goutte du distillat devient en quelques secondes d'un bleu de cobalt très limpide, puis vire au vert bleu ; la suite passe jaune très pâle et se colore dans le ballon en vert bleuté. Recueillir ce qui passe à 154° sous 23 millimètres (ou à 163° sous 63 millimètres). Rendement presque quantitatif : 95-98 0/0 de la théorie.

La cétone bromée est un liquide huileux, légèrement jaunâtre, qui passe au vert. La vapeur irrite vivement les yeux. Cette cétone bromée a été préparée par A. Collet (28) par action du chlorure d'α-bromo-butyrylesur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

3. *Condensation de la cétone bromée avec la mono-méthylamine* $C^6H^5.CO.CH.NHCH^3.CH^2.CH^3$. — On mélange dans un flacon

(27) E. Fourneau et V. Nicolitch, *Bull.* (4), 1928, t. 43, p. 1232-1264.
(28) Collet, *Bull.* (3), t. 15, p. 1100.

fermé par un bouchon de verre, 22gr,7 de cétone bromée et 9gr,3 de monométhylamine (en solution benzénique à 8 à 10 0/0). On met le flacon dans une capsule remplie d'eau glacée, le début de la réaction pouvant être assez violent. On abandonne ensuite à la température ordinaire pendant 24 heures. On essore le bromhydrate de méthylamine et on distille au bain-marie environ la moitié du benzène. On ajoute au filtrat un égal volume d'eau et on acidifie par HCl à 20 0/0 en ayant soin de bien refroidir avec de la glace. Extraire deux ou trois fois avec de l'éther les combinaisons neutres. Libérer la base contenue dans la couche aqueuse par du carbonate de soude, toujours en refroidissant, et en présence d'éther. On extrait 3 fois à l'éther, on sèche sur CO^3K^2 et CO^3Na^2 et on précipite le chlorhydrate par un petit excès d'une solution éthérée de HCl en refroidissant. Essorer, laver à l'éther, sécher. Rendement en produit brut : environ 70 0/0.

Dissoudre le chlorhydrate de la cétone aminée dans deux fois son poids d'alcool absolu bouillant. Traiter la solution alcoolique chaude par un peu de noir animal et filtrer. Le chlorhydrate de la méthylaminopropyl-phényl-cétone précipite dans le filtrat, sous forme de poudre blanche cristalline. F. 192-193°. Recristallisée dans l'acétone : F. 194°.

Dosage du chlore. — 0gr,1960 de subst. corr. à 9cm3,15 *n*/10 $AgNO^3$: Cl 0/0, 16,55. — Calculé pour $C^{11}H^{15}ON.HCl$: Cl 0/0 16,60.

Le *picrate* cristallise (petites aig. jaunes) en faisant agir à froid une solution saturée d'acide picrique, sur une solution aqueuse de chlorhydrate de l'amino-cétone. Recristallisation dans l'alcool dilué : beaux prismes jaunes F. 133°.

4. *Réduction catalytique de la méthylaminopropyl-phényl-cétone* $C^6H^5.CHOH.CH.NHCH^3.CH^2.CH^3$. — On dissout, dans une fiole à essorer, 5 grammes du chlorhydrate de l'aminocétone dans 100 cm³ d'alcool absolu. On remplace l'air de la fiole par CO^2, on ajoute 3 grammes de noir de platine préparé par le procédé de O. Loew (29) et on chasse ensuite l'acide carbonique par l'hydrogène.

On agite à la température ordinaire avec l'hydrogène sous une pression d'une atmosphère et demie. Après environ 8 heures la quantité théorique d'hydrogène est absorbée. On ajoute de l'alcool jusqu'à ce que tout soit dissous, puis on essore le noir de platine. Evaporer à 1/4-1/5 du volume au bain-marie et laisser refroidir.

Le chlorhydrate de l'amino-alcool cristallise. On l'essore et on précipite le reste par l'éther, dans les eaux-mères. Rendement en produit brut : 60 0/0 de la théorie. Recristallisé dans un peu d'alcool, puis ensuite dans un mélange d'alcool et d'acétone, le chlorhydrate apparaît en petits prismes incolores, très solubles dans l'eau et l'alcool ; très peu solubles dans l'acétone, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Après plusieurs recristallisations le chlorhydrate fond à 201-202°.

Dosage du chlore. — 0gr,2016 de subst. corr. à 9cm3,35 *n*/10 $AgNO^3$: Cl 0/0, 16,44. — Calculé pour $C^{11}H^{17}ON.HCl$: Cl 0/0, 16,46.

Le *picrate* est obtenu de la façon déjà indiquée pour l'amino-

(29) *Loc. cit.*

cétone. Recristallisé dans l'alcool à 50 0/0. Beaux prismes jaune foncé. F. 168°.

II. — *Préparation du 1-phényl-2-méthylamino-isobutyl-carbinol-1.*

1. *Isovalérylphénone :* $C^6H^5.CO.CH^2.CH<^{CH^3}_{CH^3}$.

$(CH^3)^2.CH.CH^2.C\lessgtr^{O}_{Cl}$ 121 grammes ; $AlCl^3$ pulvérisé, 140 grammes ; benzène sec, 250 grammes.

Au mélange de 121 grammes de chlorure d'isovaléryle et de 250 grammes de benzène sec on ajoute, peu à peu, 140 grammes de chlorure d'aluminium. Le liquide se colore en rouge foncé. On le chauffe alors pendant une heure à 50° et on le verse ensuite sur de la glace additionnée de 50 cm³ d'HCl concentré. Abandonner quelques heures, puis décanter. Laver deux fois à l'eau distillée, puis avec de l'eau contenant un peu de soude, et enfin de nouveau à l'eau. Sécher sur du sulfate de soude et fractionner. Recueillir ce qui passe à la pression ordinaire entre 225 et 235°. On obtient un liquide jaunâtre qui se colore en vert à la longue. Rendement 62 0/0.

2. *Bromuration de la cétone :* $C^6H^5.CO.CHBr.CH<^{CH^3}_{CH^3}$.

On dilue 81 grammes de la cétone dans 400 grammes de benzène et on y verse peu à peu, par une ampoule, 80 grammes de brome ; on fait passer un courant de CO^2 pour le dégagement de HBr. Maintenir la température à 40° pendant toute la réaction. Chauffer ensuite pendant une heure à 70-80° jusqu'à ce que HBr ait cessé de se dégager. Distiller le benzène au bain-marie et fractionner le résidu sous pression réduite. Recueillir la portion entre 145-155° sous 20 milimètres. Huile verdâtre qui cristallise en refroidissant. Rendement 86 0/0 de la théorie. Recristalliser dans l'alcool à 90°. On obtient la cétone bromée en aiguilles incolores de F. 52°.

Nous n'avons pas encore trouvé dans la littérature chimique la description de cette cétone, dont l'analyse nous a donné les résultats suivants : 0gr,2180 subst. corr. à 9.10 cm³ $n/10$ $AgNO^3$; Br 0/0, 33,3. — Calculé pour $C^{11}H^{13}OBr$: Br 0/0, 33,2.

3. *Condensation de la cétone bromée avec la méthyl-amine :* $C^6H^5.CO.CH.NHCH^3.CH(CH^3)^2$.

On mélange dans une fiole fermée par un bouchon de verre 24gr,1 de la cétone bromée (=1/10 mol.) et 9gr,3 de monométhylamine en solution benzénique. Opérer comme dans le cas précédent. La condensation est terminée après 48 heures. Rendement en chlorhydrate (produit brut) : 51 0/0. Le chlorhydrate recristallisé dans l'alcool et dans un mélange d'alcool et d'acétone se dépose sous forme de lamelles incolores de F. 211° (décomposition).

Dosage du chlore. — $0^{gr},1976$ de subst. corr. à $7^{cm^3},75$ *n*/10 $AgNO^3$; Cl 0/0, 15,62. — Calculé pour $C^{12}H^{17}OH.HCl$: Cl 0/0, 15,58.

Le *picrate*, recristallisé dans l'alcool dilué, donne de beaux prismes jaune clair F. 144°.

4. *Réduction catalytique de l'amino-cétone en amino-alcool* : $C^6H^5.CHOH.CHNHCH^3.CH(CH^3)^2$.

On dissout dans une fiole à essorer, 8 grammes du chlorhydrate dans 160 cm³ d'alcool à 96°, On y ajoute 4 grammes de noir de platine. On opère de la façon déjà décrite pour la préparation du 1-phényl-2-méthylamino-butanol-(1) avec le noir de platine. Après 6 heures la quantité d'hydrogène calculée est absorbée. On obtient $5^{gr},2$ du chlorhydrate pur en prismes ou plaques incolores. F. 252°.

Dosage du chlore (*Volhard*). — $0^{gr},2002$ de subst. corr. à $8^{cm^3},75$ *n*/10 $AgNO^3$: Cl 0/0, 15,49. — Calculé pour $C^{12}H^{19}ON.HCl$: Cl 0/0, 15,44.

Le *picrate* cristallise en prismes jaune foncé. F. 133°.

III. — *Préparation du 1-phényl-2-diméthylamino-éthyl-méthyl-carbinol.*

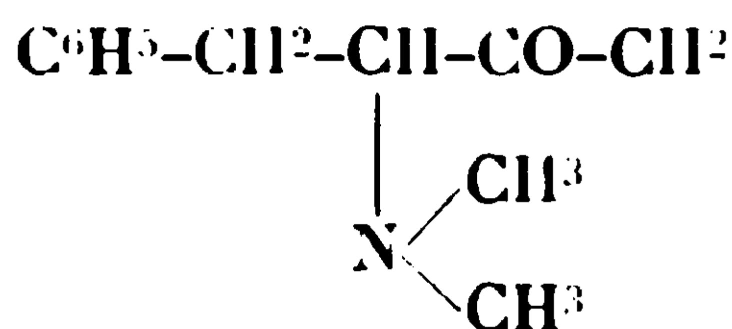
1. *1-Phényl-2-bromo-éthyl-méthyl-cétone.*

Benzylacétone (P. M. = 148)............	50 gr.
Brome................................	54 »
Benzène sec..........................	250 cm³

La bromuration se fait avec une grande facilité à la température ordinaire. La méthode employée est la même que pour les autres bromocétones déjà décrites.

La bromo-cétone distille entre 155 et 160° sous 30 millimètres. Rendement 81 0/0 de la théorie.

2. *1-Phényl-2-diméthylamino-éthyl-méthyl-cétone* :



Pour éviter les difficultés de manipulation de la *β-phényl-α-bromo-éthyl-méthyl-cétone*, qui est un corps très lacrymogène, on traite directement le dérivé bromé sans le distiller, On y ajoute 2 fois la quantité théorique de diméthylamine en solution benzénique à 34 0/0. Abandonner 24 heures. Essorer le bromhydrate de diméthylamine ; évaporer une partie du benzène puis reprendre par l'acide dilué. La solution acide, lavée à l'éther pour extraire les combinaisons neutres, est traitée par le noir animal. Libérer la base par le carbonate de soude et extraire à l'éther. Chasser l'éther et transformer la base à nouveau en chlorhydrate. La solution

aqueuse, décolorée par le noir animal, est évaporée à sec dans le vide. Le résidu huileux est fortement coloré ; le reprendre par l'acétone et l'abandonner dans un dessiccateur. Essorer. Laver plusieurs fois sur le filtre avec un mélange d'acétone et d'éther (2 parties d'acétone, 1 partie d'éther). On obtient 35 grammes de produit brut (= 46 0/0 de la théorie), Pour purifier ce chlorhydrate il faut le faire recristalliser 2 à 3 fois dans l'acétone.

Belles aiguilles, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'acétone, insolubles dans l'éther et l'éther acétique. F. 173°. La base libre distille vers 169° sous 20 millimètres (décomposition).

Analyse du chlorhydrate. — $0^{gr},1942$ de subst. corr. à $8^{cm^3},4$ $n/10$ $AgNO^3$: Cl 0/0, 15,33. — Calculé pour $C^{12}H^{17}ON.HCl$: Cl 0/0, 15,58.

L'iodométhylate a été préparé en faisant agir l'iodure de méthyle sur la base libre. Cristaux blancs

Dosage de l'iode. — $0^{gr},2098$ de subst. corr. à $6^{cm^3},35$ $n/10$ $AgNO^3$; I 0/0, 38,41. — Calculé pour $C^{13}H^{20}ONI$: I 0/0, 38,41.

Le *picrate* recristallisé dans l'eau est obtenu en fines aiguilles jaunes. F. 142°.

3. *1-Phényl-2-diméthylamino-4-méthyl-propanol-3 :* $C^6H^5.CH^2.CH.N(CH^3)^2.CHOH.CH^3$.

Catalyseur : noir de platine. La réduction se fait par la méthode décrite plus haut pour la méthylaminopropylphényleétone.

En partant de 8 grammes de base d'aminocétone, on obtient $6^{gr},5$ de chlorhydrate de l'aminoalcool (65 0/0 de la théorie). Le produit, recristallisé dans un mélange d'acétone et d'alcool absolu, donne des cristaux incolores. presque insolubles dans l'acétone, très solubles dans l'alcool. F. 177°.

Le chlorhydrate du *dérivé benzoylé* $C^{19}H^{2}(O^2N$, HCl se prépare en faisant agir le chlorure de benzoyle sur la base en milieu benzénique. Faire recristalliser dans un mélange d'acétone et d'alcool. F. 182°.

Dosage de chlore. — $0^{gr},1533$ de subst. corr. à $4^{cm^3},55$ $n/10$ $AgNO^3$; Cl 0/0, 10,52. — Calculé pour $C^{19}H^{23}O^2N,HCl$: Cl 0/0, 10,63.

L'*iodométhylate* obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur la base, cristallise dans l'acétone en longues aiguilles blanches. F. 191°.

Le *picrate* cristallise dans l'eau. Longues aiguilles jaunes F. 120°.

IV. — *Préparation de la 1-phényl-2-méthylaminoéthyl-méthyl-cétone :*


$C^6H^5.CH^2.CH.NHCH^3.CO.CH^3$.

1. On obtient cette *aminocétone* par action de la monométhylamine sur la 1-phényl-2-bromoéthyl-méthyl-cétone. On opère de la même façon que dans le cas de la diméthylamine, c'est-à-dire qu'on prend deux fois la quantité théorique de monométhylamine en solution benzénique à 10 0/0. Après 24 heures on essore le bromhydrate de méthylamine. On évapore un peu de benzène et on reprend le tout par l'acide chlorhydrique dilué en refroidissant par

de la glace. Une grande partie du produit ne se dissout pas dans l'acide et la couche aqueuse se colore en rouge foncé. Il faut la décolorer plusieurs fois par le noir animal pour obtenir une solution jaunâtre. On libère ensuite la base par le carbonate de soude et on l'extrait à l'éther. Chasser l'éther au bain-marie et transformer la base en chlorhydrate. Décolorer la solution aqueuse du chlorhydrate et évaporer à sec dans le vide. Le résidu huileux très foncé et repris par de l'acétone et traité comme le produit de la condensation avec la diméthylamine. Après 3 ou 4 recristallisations on obtient des aiguilles incolores de F. 146°. Rendement 14 0/0 de la théorie, La base libre distille vers 150° sous 20 millimètres (décomposition).

Analyse du chlorhydrate. — 0gr,2000 de subst. corr. à 9cm³,4 n/10 $AgNO^3$: Cl 0/0, 16,66. — Calculé pour $C^{11}H^{15}ON.HCl$: Cl 0/0, 16,60.

Par l'action de l'iodure de méthyle on obtient l'iodométhylate identique à celui obtenu à partir du produit diméthylaminé.

Le *picrate* cristallise dans l'eau en tablettes brillantes. F. 162°.

2. *Réduction en 1-phényl-2-méthylamino-4-méthyl-propanol-3* : $C^6H^5.CH^2.CH.NHCH^3.CHOH.CH^3$.

La réduction se fait d'après la méthode décrite pour l'aminoalcool diméthylaminé. Le rendement est de 60 0/0 environ. Le chlorhydrate est obtenu en cristaux incolores de F. 147°.

L'*iodométhylate* est identique à celui obtenu à partir du produit diméthylaminé.

Le *picrate* cristallise dans l'eau. Cristaux jaunes F. 145°.

III. — Transformation du 1-phényl-2-méthylaminobutanol en diastéréoisomère.

4 grammes du chlorhydrate de phénylméthylaminobutanol sont chauffés à 100°, pendant 12 heures dans un tube scellé, avec 10 grammes de HCl à 25 0/0. Après 12 heures le contenu du tube est devenu jaunâtre et tout est dissous. On évapore dans le vide à sec, au bain-marie, puis on reprend le résidu par l'acétone et quelques gouttes d'alcool absolu. Une première cristallisation a fournit 1 gramme du chlorhydrate non transformé (F. 198°) dont la base fond aussi à 92°. Comme plus rien ne se séparait dans les eaux-mères, nous les avons évaporées à sec dans le vide ; le résidu brun a été ensuite repris par de l'eau, traité par du noir animal et filtré. La solution est évaporée de nouveau à sec et reprise par un mélange d'acétone et d'alcool. Après 2 cristallisations on obtient une substance (0gr,7) de F. 138° (pas net). Le point de fusion après mélange avec le chlorhydrate précédent (F. 198°) ne s'abaisse pas. La base libérée du chlorhydrate (F. 138°) fond à 65°, et le mélange avec la base fondant à 92°) fond aussi à 65°. Il est donc évident qu'après la première cristallisation d'une partie du chlorhydrate non transformé, nous avons toujours obtenu un mélange des deux isomères.

D'autres cristallisations de cette solution ont toutes montré le même phénomène.

Pour isoler les deux isomères évidemment présents, nous avons transformé les chlorhydrates en *picrates*. En voulant recristalliser les picrates dans l'alcool dilué, il s'est séparé un de ces picrates à l'état huileux dans la couche inférieure, tandis que l'autre picrate cristallisait dans la couche supérieure sous forme de paillettes rhomboédriques, jaune citron (F. 149°). Le point de fusion du mélange de ce picrate avec celui qui fond à 168° est plus bas que chacun des deux 136-127°. Le produit huileux, repris par l'alcool dilué à chaud et amorcé (F. 168°) cristallise en prismes jaune foncé fondants à 168°. C'est donc le picrate de la base mise en œuvre.

En préparant le picrate du chlorhydrate qui était resté dans les eaux-mères de la cristallisation après la réduction catalytique, nous avons remarqué qu'il avait un point de fusion de 149° qui ne s'abaissait pas lorsqu'on le mélangeait avec le picrate provenant de l'essai de transformation.

Nous avons mis en liberté la base du chlorhydrate de ces eaux-mères et nous l'avons fait recristalliser dans l'éther et l'éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant : 81°. Le mélange des deux bases fond à 64-65°. Il est donc prouvé que nous avons ici deux corps bien différents.

En titrant la base avec HCl $n/10$ nous avons obtenu le chlorhydrate pur :

0,263 gr. de la base corr. à....	14.7 cm^3 $n/10$ HCl
Calculé pour $C^{11}H^{17}ON$........	14.7

Recristallisé dans l'acétone, ce chlorhydrate se dépose sous forme de belles plaques rhombiques (F. 145°). Le point de fusion du mélange avec le produit (F. 201°) s'abaisse de 8-10° au-dessous de 145°.

Dans le tableau suivant nous avons groupé les phénomènes observés établissant la preuve de la présence des deux isomères.

	Points de fusion			Cristaux		Couleurs	
	forme I	forme pseudo	mélange	forme I	forme pseudo	forme I	forme pseudo
Base	92°	81°	64°	aiguilles	aiguilles	incolores	incolores
Chlorhydrate	201	145	133	prismes	plaques	incolores	incolores
Picrate	168	149	136	prismes	paillettes	jaune foncé	jaune citron

Bien que nous ayons préparé l'amino-alcool d'après le procédé avec lequel on n'obtient que de l'éphédrine sans pseudoéphédrine, nous pensons qu'il doit se former ici les isomères correspondants, c'est-à-dire celui où le groupe OH et le groupe $NHCH^3$ se trouvent

en position éloignée, et dans la deuxième forme (obtenue dans les eaux-mères) appelée pseudo-forme, où les groupes se touchent.

IV. — Dédoublement du 1-phényl-2-méthylaminobutanol en antipodes optiques.

1. *Essais de dédoublement à l'aide de l'acide tartrique.*

Les premiers essais de dédoublement de l'amino-alcool en ses isomères optiquement actifs ont été effectués à l'aide des acides tartriques droit et gauche; malgré des tentatives très nombreuses nous n'avons pas réussi à obtenir par ce moyen les antipodes optiques. Ni les changements de solvants (nous avons essayé l'eau, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique) ni les changements de concentrations, de température de cristallisation, ne nous ont fourni les résultats cherchés: toujours les tartrates des deux formes se sont séparés en même temps.

2. *Dédoublement par l'acide phényl-méthyl-glycineamide arsinique droit.*

La base racémique, isolée et séchée, a été dissoute dans l'eau, mélangée avec la quantité équimoléculaire d'acide phényl-méthyl-glycineamide arsinique droit, avec lequel le sel de la base gauche cristallise en premier. Dans les aux-mères on obtient l'inverse optique.

7gr,5 de chlorhydrate du 1-phényl-2-méthylamino-butanol sont dissous dans très peu d'eau. On libère la base de cette solution par une solution concentrée de carbonate de soude jusqu'à ce que la solution ne se trouble plus lorsqu'on ajoute un petit excès de ce carbonate. On extrait la base à l'éther et on sèche les solutions éthérées sur du sulfate de soude.

Les solutions éthérées sont recueillies dans un ballon taré. On distille l'éther. La base reste dans le ballon à l'état huileux mais elle cristallise bientôt, le ballon étant mis dans un dessiccateur. On obtient 5gr,768 de la base libre fondant à 92°. Pour neutraliser cette quantité de base (P. M. = 179) il faut 9gr,280 de l'acide de la méthyltryparsamide (P. M. = 288).

Dans le ballon contenant le phénylméthylaminobutanol on introduit alors les 9gr,280 d'acide droit et 90 cm³ d'eau. On chauffe jusqu'à ébullition et tout se dissout facilement. Filtrer, laisser refroidir très lentement, d'abord au bain-marie, puis dans la glacière pendant la nuit. Le lendemain la cristallisation commence quelques heures après avoir gratté avec un agitateur. Abandonner de nouveau pendant 24 heures dans la glacière, puis essorer, laver avec un peu d'eau froide et sécher dans le vide sufurique. Cette première cristallisation a donné 2gr,433, soit 16 0/0 de la totalité du sel au lieu de 7gr,244 (50 0/0).

Ces 2gr,433 de sel ont été dissous dans 50 cm³ d'eau pour déterminer le pouvoir rotatoire (tube de 2 décimètres) :

$$a = -10' ; \qquad (a)_D^{20} = \frac{-10'.100}{2.4.688} = -1°,43'$$

Ce pouvoir rotatoire lévogyre prouve que la base a été dédoublée par la formation du sel de la base gauche-acide droit, car l'acide employé a un pouvoir rotatoire de $+15°$. De ce sel on libère la base par du carbonate de soude et on l'extrait par l'éther. Dans la solution aqueuse très alcaline on précipite l'acide de la méthyltryparsamide par HCl jusqu'à acidité au Congo. On récupère ainsi l'acide phényl-méthyl-glycine-amide arsinique droit presque en totalité. L'éther chassé, la base cristallise aussitôt en aiguilles fines, fondant entre 42 et 43°. Le chlorhydrate cristallise en prismes minces qui fondent à 228°.

0gr,370 de ce chlorhydrate ont été dissous dans 20 cm³ d'eau. Cette solution donne dans le tube de 2 décimètres :

$$a = -1°,10 \qquad (a)_D^{25} = \frac{1°,10'.100}{2.1,85} = -31°,32'$$

Recristallisé dans l'eau, son point de fusion monte jusqu'à 236-237°, et le pouvoir rotatoire, pris dans le tube de 2 décimètres en solution à 0gr,311 pour 20 cm³ d'eau donne une déviation de 1°,09' à gauche :

$$(a)_D^{25} = \frac{-1°,09\,.100}{2.1,555} = -36°,59'$$

qui est presque le même que celui de l'éphédrine.

Recristallisé de nouveau dans un mélange d'alcool et d'acétone, le point de fusion ne monte plus (F. 236°), et le pouvoir rotatoire reste constant. 0gr,264 de chlorhydrate dissous dans 20 cm³ d'eau donne, dans le tube de 2 décimètres, une déviation de 59' à gauche.

$$(a)_D^{25} = \frac{-59'.900}{2.1,320} = -37°,14'$$

Le chlorhydrate de la base gauche cristallise en beaux prismes incolores. La base libre forme de petites aiguilles fines. F. 43°.

Evaporer ensuite dans le vide les eaux-mères du sel de la base-acide, méthyl-tryparsamide, jusqu'à un volume de 45-50 cm³. Mettre dans la glacière pendant une nuit. On obtient encore 2gr,9 de sel d'acide droit-base gauche, qu'on traite de la même façon que ci-dessus.

Une troisième évaporation jusqu'à un volume de 35 cm³ environ ne donne que très peu de cristaux En tout nous avons obtenu 5gr,4 de sel au lieu de 7,5, soit 36 0/0 au lieu de 50 0/0 de la totalité du sel.

Mettre alors de nouveau les eaux-mères sous une grande cloche dans le vide sulfurique et abandonner jusqu'à ce qu'un précipité considérable se soit formé. Rendement 3gr,8. Il y a donc un excès de 1gr,8 du sel de l'acide droit-base gauche et cette cristallisation ne peut pas être considérée comme dédoublée.

Dans les eaux-mères, libérer la base qu'on extrait par l'éther. Chasser l'éther au bain-marie, puis neutraliser avec de l'acide chlorhydrique dilué ($n/10$). Précipiter des eaux-mères l'acide phé-

nyl-méthyl-glycine-amide arsinique droit par HCl, comme cela a été décrit précédemment. La solution du chlorhydrate de 1-phényl-2-méthylamino-butanol-(1) droit est traitée par le noir animal et évaporée dans le vide. La chlorhydrate cristallise en beaux prismes incolores avec un point de fusion de 230°.

Une solution de 0gr,4170 dans 20 cm^3 d'eau donne au polarimètre (tube de 2 décimères) une déviation de + 1°,27 à droit, d'où :

$$(a)_D^{25} = \frac{+ 1°.27.100}{2.2,085} = + 34°,46'$$

Recristalliser deux fois dans l'alcool absolu : le point de fusion monte jusqu'à 236° et le pouvoir rotatoire ne change plus après la deuxième cristallisation.

0gr,347 de chlorhydrate ont été dissous dans 20 cm^3 d'eau. Cette solution donne, dans un tube de 2 décimètres une déviation de 1°,16' :

$$(a)_D^{20} = \frac{+ 1°,16' \times 100}{2 \times 1.735} = + 36°,40'$$

(Laboratoire de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)

N° 6. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés-o-nitro-benzylidène-acétals (1). IV. (Tri-o-nitro-benzylidène-mannite); par Ioan TANASESCU et Eugène MACOVSKY.

(10.11.1929.)

En poursuivant nos recherches sur le comportement photochimique des dérivés *o*-nitro-benzylidène-acétals, nous avons étudié, à ce point de vue, le comportement de la tri-*o*-nitro-benzylidène-mannite.

Indépendamment même de l'étude photochimique, la synthèse de cet acétal présente un intérêt intrinsèque.

En effet, l'un de nous (2) a montré, que dans le cas de la di-*o*-nitro-benzylidène-érythrite, sont possibles trois stéréo-isomères : (I), (II) et (III).

Deux de ces isomères, c'est-à-dire les formes « anti » et « amphi » ont été isolés (2).

Il s'ensuit, que dans le cas des acétals analogues de la mannite le nombre des stéréoisomères théoriquement possibles sera encore plus grand.

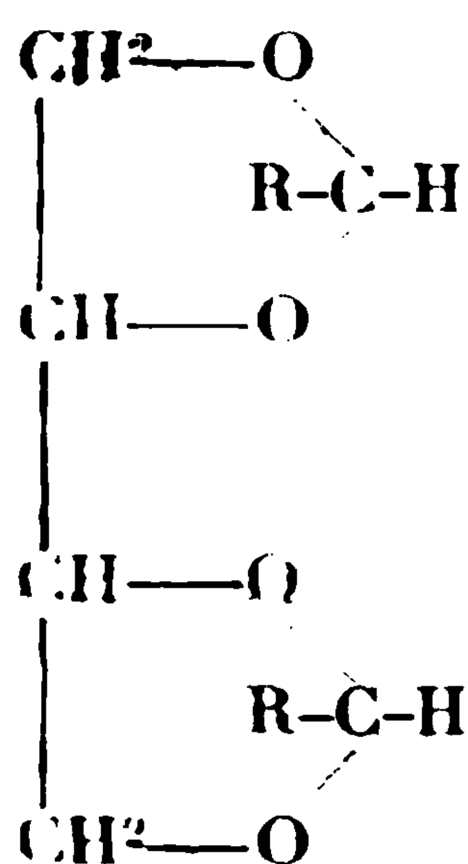
D'autre côté, Hibbert (3) et ses collaborateurs, ont démontré, qu'au moins dans le cas de la glycérine, on obtient deux types d'acétals, c'est-à-dire 1.2 et 1.3.

Quoique plus difficilement dans le cas des polyols, cependant,

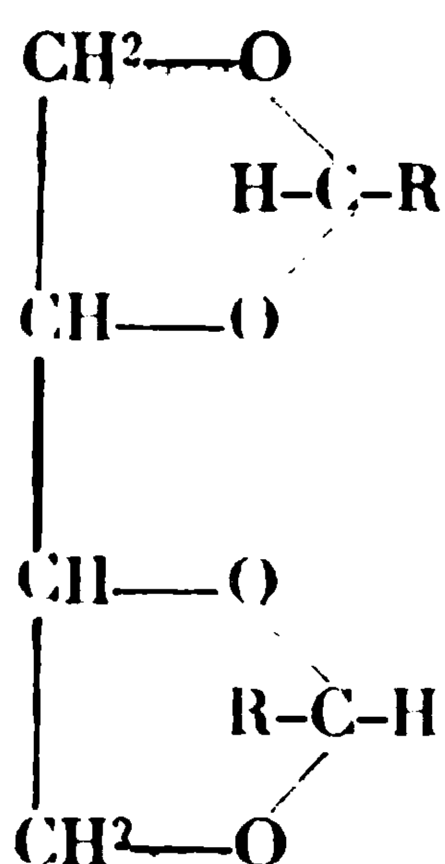
(1) Voir la note III. Ce Bulletin, 1929, t. 45, p. 1022.

(2) Dan RADULESCU et I. TANASESCU, *Bulletin de la Soc. des sciences de Cluj*, 1924, t. 11, p. 216.

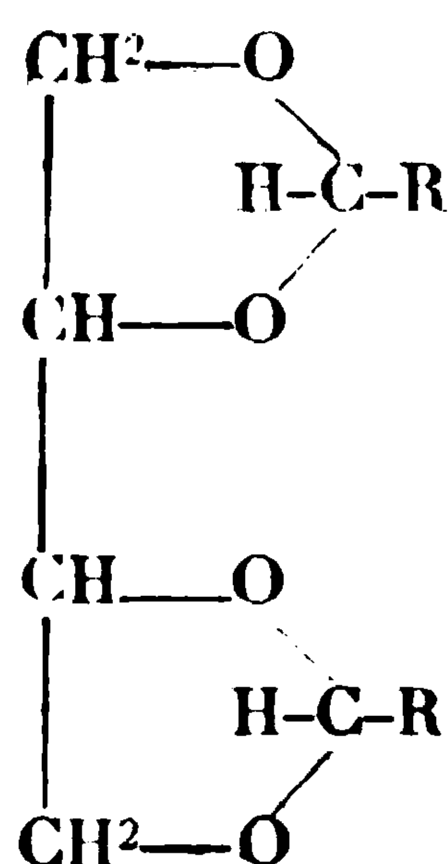
(3) *Journ. Am. chem. Soc.*, t, 50, p. 3376. Voir aussi *idem*, t. 50, p. 2242.



(I) « Syn »



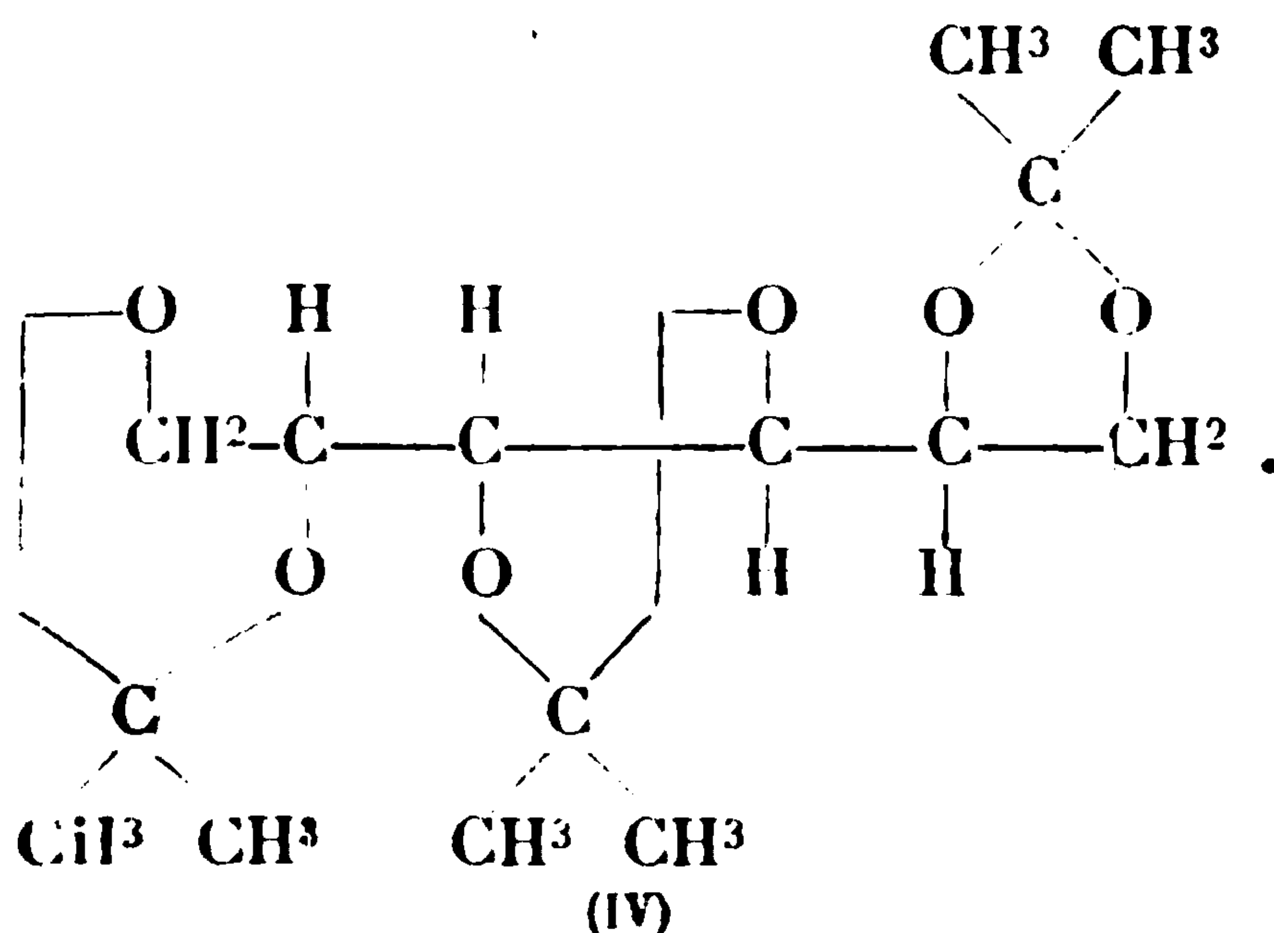
(II) « amphi »



(III) « anti »

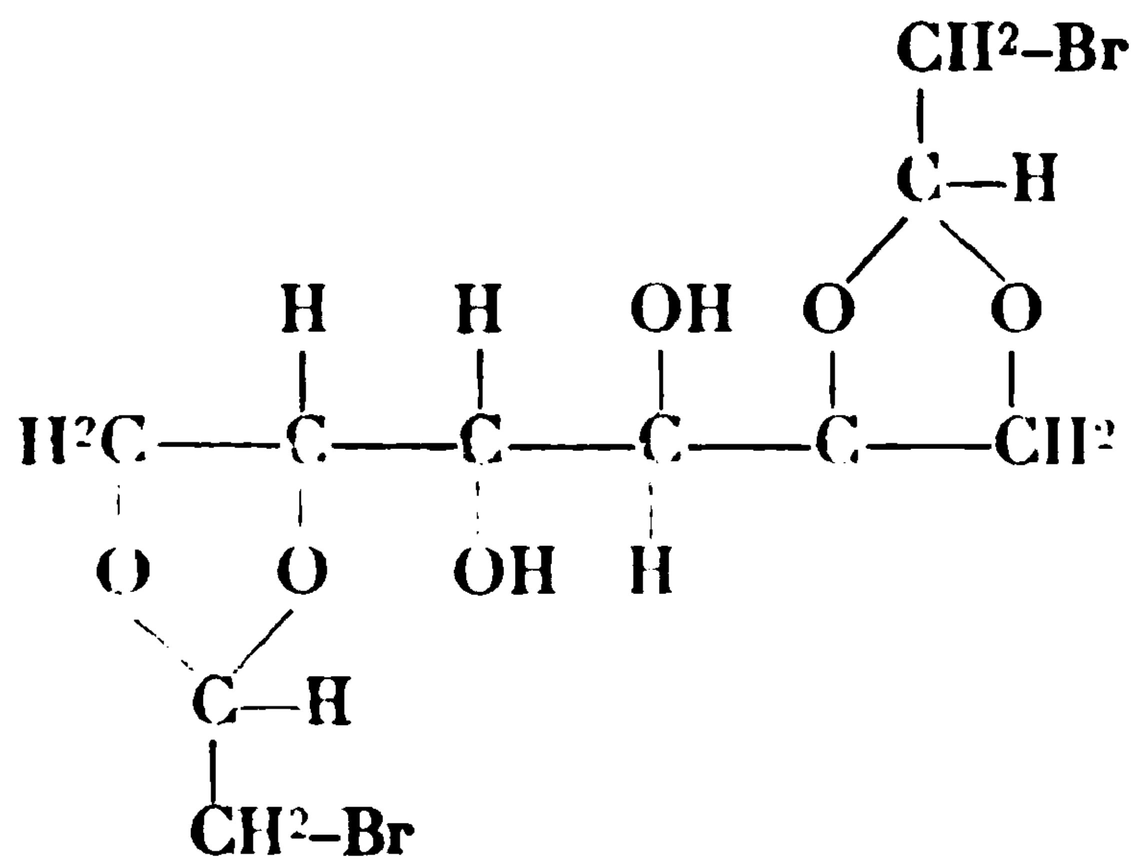
théoriquement, on peut envisager la possibilité d'existence d'isomères, qui aient à la base ce point de vue.

Ensuite, J. Irvine et B. Paterson (4) ont montré, que dans le cas de l'acétalisation de la mannite avec l'acétone, on obtient un acétal, auquel, se basant sur le comportement chimique de la substance, ils attribuent, avec la plus grande probabilité d'être exacte, la formule (IV).



(IV)

Il faut mentionner cependant que Hibbert et Hill (5) en étudiant la di-bromo-acétylidène-mannite, lui attribuent la formule symétrique (V).



(V)

(4) *Journ. chem. Soc. London*, t. **105**, p. 898.
(5) *Journ. Americ. chem. Soc.*, t. **45**, p. 734.

Toutes ces observations nous montrent qu'il serait probable que la tri-o-nitro-benzylidène-mannite existe sous plusieurs formes isomères, mais les résultats expérimentaux n'ont pas été très nets.

La synthèse de l'acétal a été effectuée de deux manières :

a) Dans une série d'expériences on a employé l'acide sulfurique 75 0/0 (1 : 1 en volumes) comme condensant.

Dans ce cas il semble se former deux isomères : l'un pulvérulent, cryptocristallin, qui fond environ à 75°, mais sans que le point de fusion soit très net, même après un grand nombre de recristallisations, et un autre visqueux, verdâtre, qui durcit, en formant une masse cassante et qui se ramollit au fur et à mesure que la température s'élève, sans avoir une fusion nette.

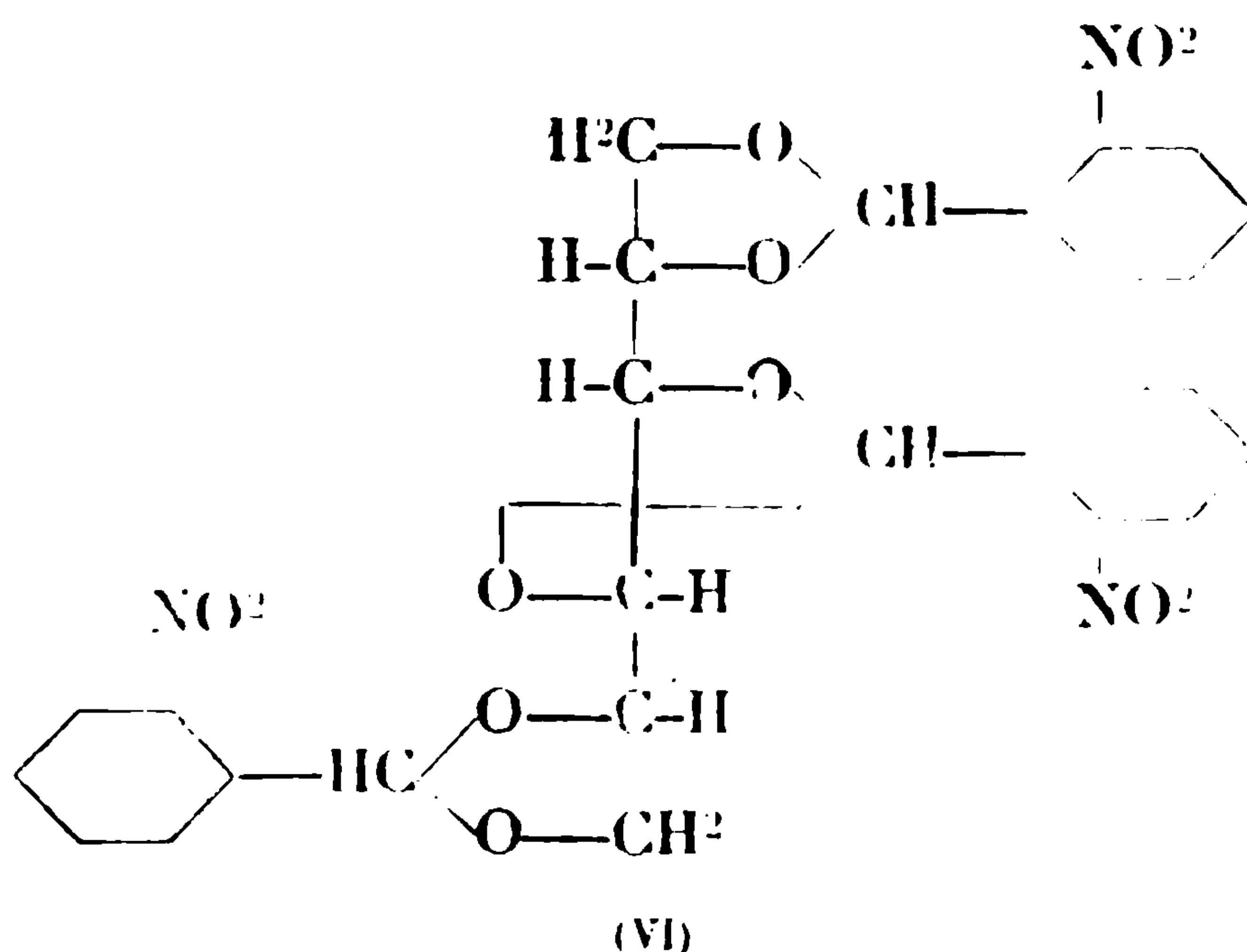
Lu probabilité de l'existence de deux isomères est augmentée par le fait, qu'on peut passer d'une forme à l'autre par l'ébullition avec de l'alcool, dans des conditions déterminées (voir la partie expérimentale).

b) Dans une autre série d'expériences on a employé comme condensant l'acide chlorhydrique gazeux. Dans ce cas on obtient comme produit principal l'isomère visqueux, qui, comme nous l'avons déjà dit, par ébullition avec de l'alcool et refroidissement progressif, passe dans la forme pulvérulente, à p. f. env. 75°.

En observant attentivement le comportement physique des deux formes et surtout leur comportement à la fusion, nous avons l'impression que ces deux formes, en réalité, sont un mélange des isomères, dans lesquels, d'après le degré de purification, prédomine une forme ou l'autre.

Dans cet ordre d'idées, nous semble très significative l'anomalie de cet acétal de la mannite, qui a un point de fusion beaucoup plus bas que les acétais analogues des polyols.

De tout ce que nous avons dit plus haut, il s'ensuit qu'à l'heure actuelle il est impossible d'attribuer une formule parfaitement démontrée pour la tri-o-nitro-benzylidène-mannite. C'est pourquoi nous nous contentons pour l'instant de lui donner la formule la plus probable, en tenant compte de la constitution de la mannite elle-même, c'est-à-dire la formule (VI).



(VI)

En ce qui concerne le comportement photochimique de cet acétal, les résultats sont aussi assez intéressants.

En effet, quoique la molécule renferme trois groupements atomiques susceptibles de s'isomériser sous l'action de la lumière (6), cependant seulement deux de ces groupements subissent une isomérisation photochimique.

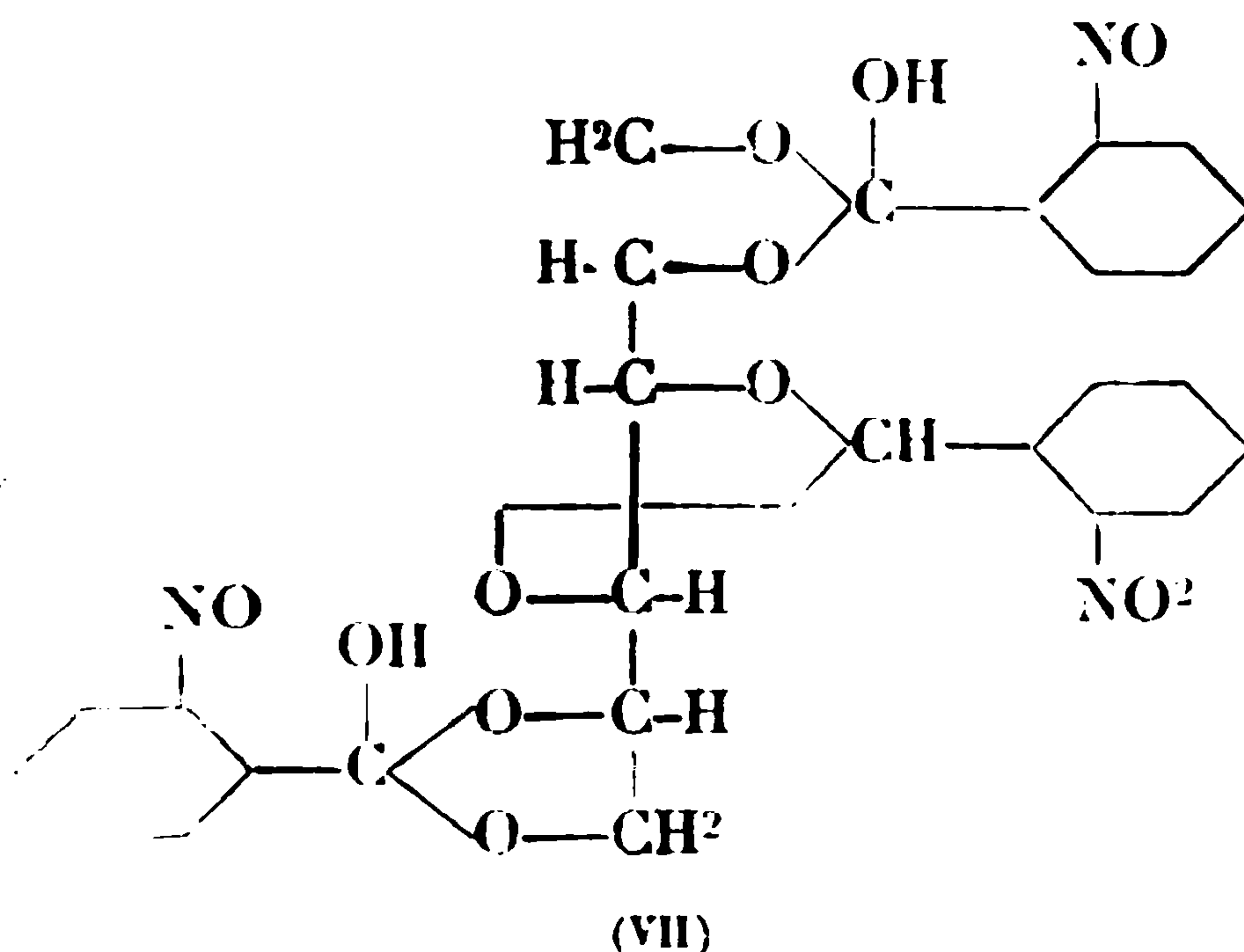
La preuve expérimentale de ce comportement est fournie d'un côté par le fait que le produit photochimique donne un produit dibenzoylé (l'acétal initial ne réagit pas avec le chlorure de benzoyle) et d'un autre côté, ce produit, hydrolysé préalablement avec NO^3H (1 : 1 en volumes) accuse la réaction de l'indigo, ce qui confirme la présence dans la molécule tout au moins d'un groupement ortho-nitré et qui par conséquemment n'a pas subi l'isomérisation photochimique.

Le produit photochimique est le même, que l'on fasse l'insolation de l'une ou de l'autre forme.

Ce comportement est en quelque sorte analogue avec le cas de la di-*o*-nitro-benzylidène-pentaérythrite (7) et de la di-*o*-nitro-benzylidène-érythrite (8) qui, ayant dans leurs molécules deux groupements photochimiquement actifs, l'un d'eux seulement s'isomérise sous l'action de la lumière; dans le cas de l'érythrite, les deux isomères conduisent aussi à un seul produit photochimique.

Nous nous abstenons pour le moment de donner une explication à ce phénomène. Nous croyons qu'il est en étroite relation avec la présence, dans la molécule des acétals initiaux, d'un ou plusieurs hydrogènes mobiles, mis en évidence par la méthode de Zérévitinoff. Nous reviendrons sur cette question dans une note ultérieure.

En considérant donc que l'isomérisation photochimique s'effectue seulement deux fois, nous croyons, par raison de symétrie, que la structure du produit photochimique sera (VII).



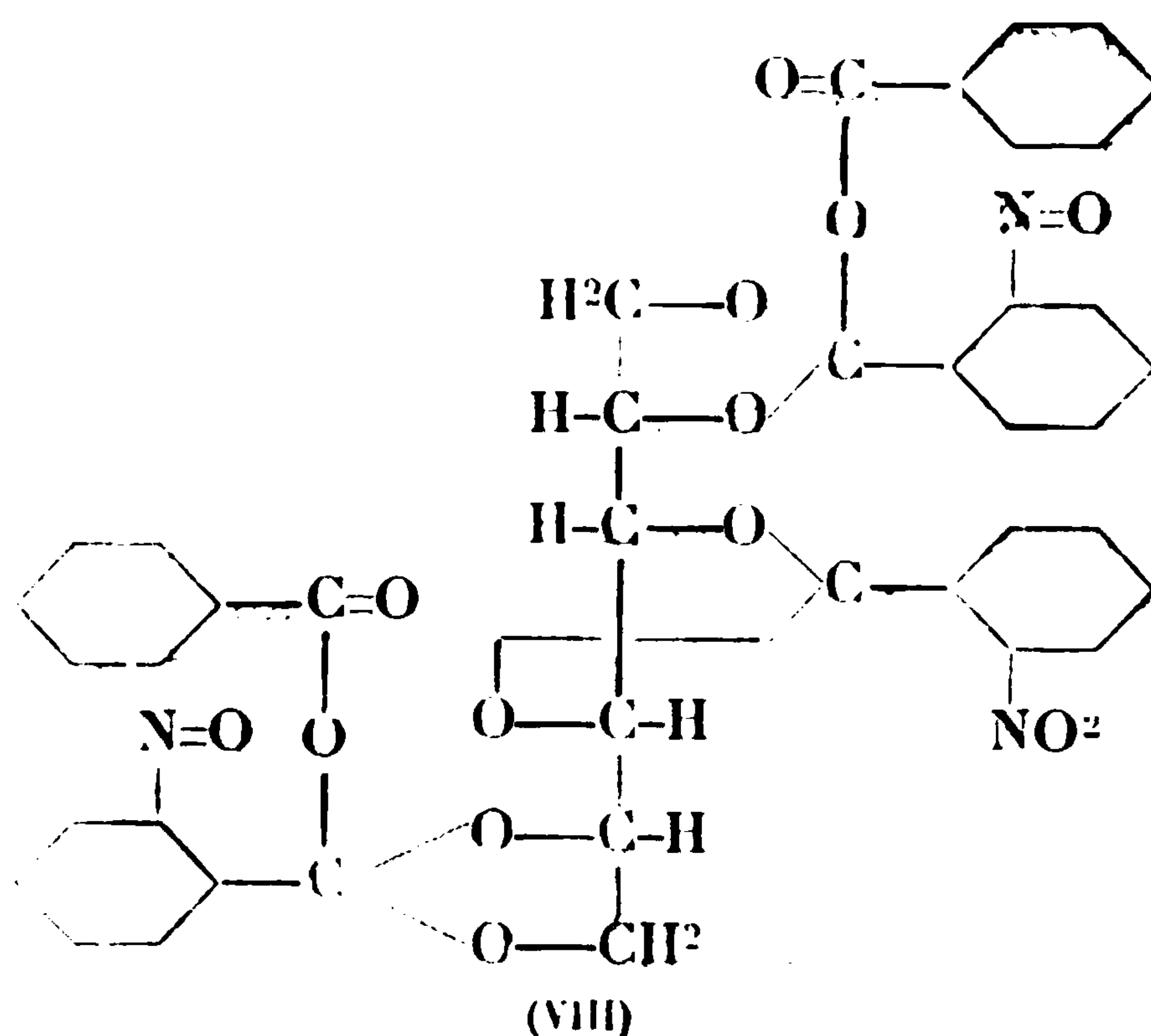
(VII)

(6) SACHS et HILPERT, *D. ch. G.*, t. 37, p. 3425.

(7) I. TANASESCU, *Bulletin de la Société des sciences de Cluj*, 1924, t. II. p. 111.

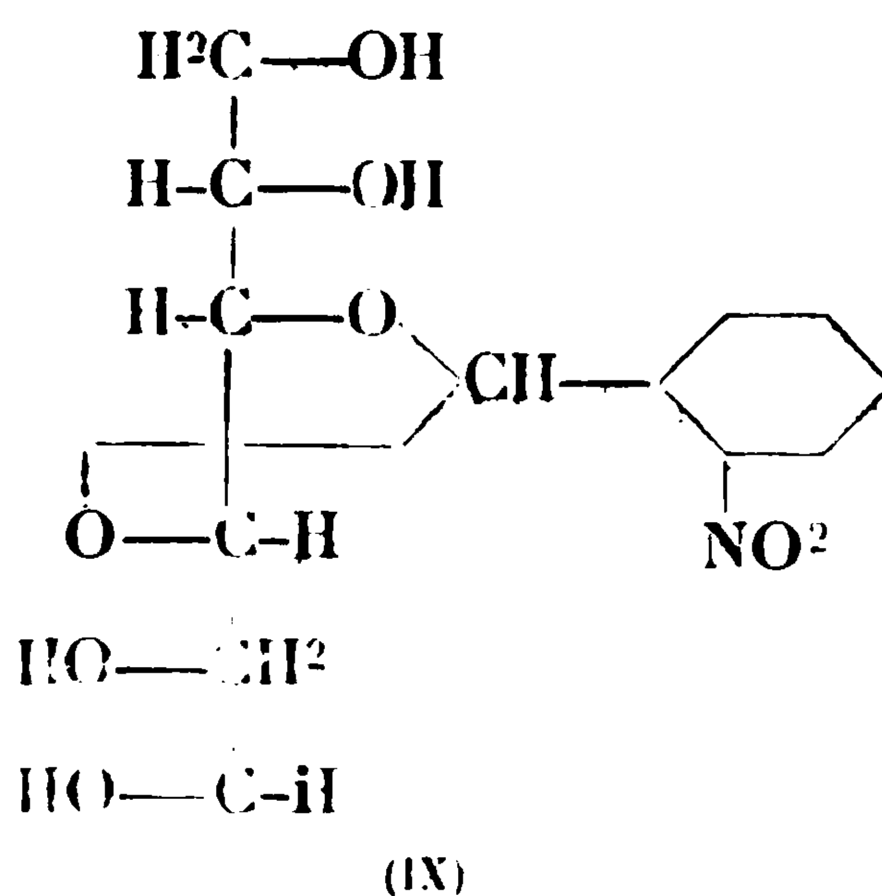
(8) Ioan TANASESCU et Hélène TANASESCU, *idem*, 1925, t. II, p. 369.

Il s'ensuit, que le dérivé dibenzoylé du produit photochimique aura la constitution (VIII).



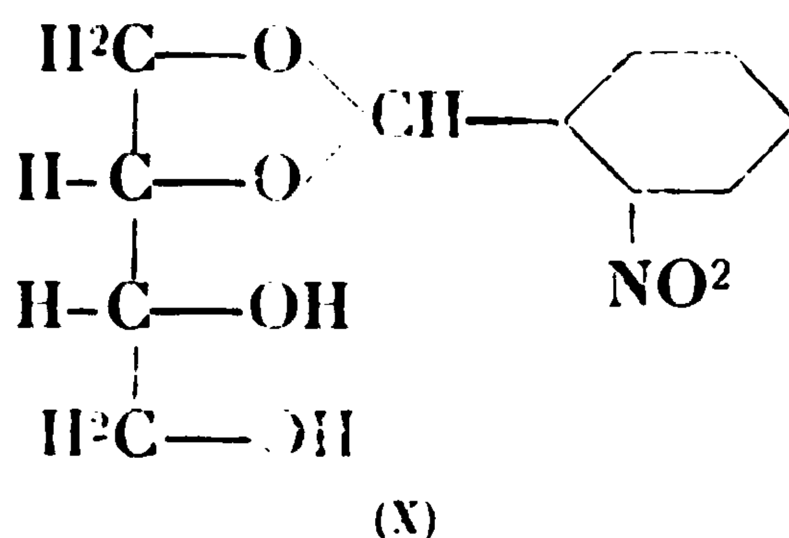
(VIII)

Par la saponification du produit photochimique nous avons espéré obtenir l'*o*-nitro-benzylidène-3.4-mannite (IX) ainsi, comme



(IX)

dans le cas de l'érythrite, on obtient l'*o*-nitro-benzylidène-1.2-érythrite (IX).



(X)

L'obtention du produit (IX) aurait permis d'établir d'une manière précise la constitution du produit photochimique. Mais pour le moment, nous n'avons pas réussi à isoler ce produit et cela, probablement, parce que le groupement acétalique 3.4 est très sensible à l'action hydrolysaute des alcalis dilués.

Partie expérimentale.

Tri-o-nitro-benzylidène-mannite (VI).

I. — Dans un flacon bien bouché, on introduit 10 gr. de mannite, finement pulvérisée et 50 cc. H^2SO^4 75 0/0 (1 : 1 en volumes) et on agite jusqu'à ce que toute la mannite soit dissoute. On ajoute ensuite 25 gr. d'*o*-nitro-benzaldéhyde. On agite fortement de temps en temps pendant 24 heures.

Le plus souvent, le produit brut de condensation est formé d'une boule compacte, qui forme la plus grande quantité de la substance et des flocons, qui nagent dans le liquide, de sorte qu'on peut faire facilement une séparation mécanique. D'après ce que nous avons pu observer, il semble que les flocons mènent à la forme cryptocristalline à p. f. 75°, tandis que la boule (après avoir été lavée avec de l'eau) mène plus facilement à l'isomère visqueux. Celui-ci, à son tour, se transforme aussi, après plusieurs recristallisations de l'alcool, dans le produit à p. f. 75°.

II. — Dans un mélange de 6 gr. mannite et 15 gr. *o*-nitro-benzaldéhyde, chauffé à 120° à l'aide d'un bain de paraffine, on introduit un courant d'acide chlorhydrique gazeux, sec, pendant 1 h. 1/2, ayant soin d'agiter de temps en temps, le contenu du vase.

Après ce laps de temps on interrompt le courant d'acide chlorhydrique. Le contenu du ballon refroidi est lavé plusieurs fois avec 50 cc. d'alcool froid (95 0/0), pour enlever l'*o*-nitro-benzaldéhyde, qui a été en excès. On lave ensuite avec 200-300 d'eau, à froid, et on laisse la substance sous l'eau pendant 24 heures, en remuant le plus souvent possible la masse visqueuse. On enlève de la sorte la mannite, qui n'a pas réagit. La substance, qui reste dans le ballon, est pâteuse et adhère sur les parois du vase.

On ajoute 250 cc. d'alcool 95 0/0, et on chauffe à l'ébullition pendant 10 minutes. On décante la solution alcoolique dans un autre ballon et on la refroidit à l'aide d'un courant d'eau, en agitant en même temps énergiquement. Il précipite une substance blanche Lorsque la solution est devenue de nouveau claire, on filtre. L'alcool filtré est employé de nouveau à la purification de la substance, qui ne s'est pas dissoute. On répète cette opération jusqu'à ce que toute la substance ait été recristallisée une fois.

Après une seule recristallisation, la substance est blanche et plus consistante, mais elle marque encore une tendance à la viscosité. De fait, si on l'humecte avec un peu d'alcool, elle devient réellement visqueuse et se transforme en une masse verdâtre, qui durcit à la longue et devient cassante.

Seulement après plusieurs recristallisations de l'alcool, la substance devient cryptocristalline et fond à 75°, avec un préalable ramollissement.

Les analyses, faites sur des substances provenant de synthèses différentes et qui étaient, soit sous la forme microcristalline, soit sous la forme de substance cassante, sont parfaitement concordantes avec la formule de la tri-*o*-nitro-benzylidène-mannite.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1020; CO^2, 0gr,2104; H^2O, 0gr,0346. — Trouvé : C 0/0, 56.26; H 0/0, 3.95. — II. Subst., 0gr,1085; CO^2, 0gr,2227; H^2O, 0gr,0414. — Trouvé : C 0/0, 55.98; H 0/0, 4.26. — III. Subst., 0gr,2347; N^2 humide, 15cc,55 à 18°,5 et 722mm,5. — Trouvé : N 0/0, 7.28. — IV. Subst., 0gr,01674 N^2 humide, 1cc,085 à 18° et 737 mm. — Trouvé : N 0/0, 7.08. — V. Subst., 0gr,01895; N^2 humide, 1cc,24 à 20° et 740mm,5. — Touvé : N 0/0, 7.19. — VI. Subst., 0gr,01210; N^2 humide, 0cc,79 à 16°,5 et 735 mm. — Trouvé : N 0/0, 7.14. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^{12}N^3$: C 0/0, 55.77, H 0/0, 3.96; N 0/0, 7.23.

Le comportement photochimique de la tri-o-nitro-benzylidène-mannite.

Une solution benzénique (1 gr. de substance pour 15 cc. benzène) parfaitement claire (à la rigueur filtrée) est insolée dans de petits flacons Erlenmeyer. Quelques heures (mois août-septembre) suffisent pour que la solution prenne une coloration verte intense et ensuite il dépose une substance blanche, adhérente aux parois du vase. La couleur de la solution change et vire vers le jaune. Après un ou plusieurs jours le temps varie avec l'intensité des radiations solaires, on interrompt l'insolation et on fait bouillir la solution benzénique insolée. La solution verte intense est transvasée, tandis que sur les parois du vase restent des substances résineuses, insolubles dans le benzène, même à chaud.

Par refroidissement, le produit photochimique dépose de la solution benzénique sous la forme d'une substance faiblement jaunâtre. La solution benzénique contient beaucoup de substance initiale, qu'on peut insoler de nouveau.

Le produit photochimique est recristallisé du benzène. Surtout les premières portions sont pures (presque blanches) et servent pour les analyses. P. F. 120° avec une préalable contraction (formule VII).

Nous observons à cette occasion que la forme visqueuse de l'acétal est plus sensible à la lumière et donne une plus grande quantité de substances résineuses.

Il semble aussi que l'alcool facilite aussi la formation des substances résineuses.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1039; CO^2, 0gr,2120; H^2O, 0gr,0384. — Trouvé : C 0/0, 55.65; H 0/0, 4.14. — II. Subst., 0gr,1037; CO^2 0gr,2117; H^2O, 0gr,0397. — Trouvé : C 0/0, 55.68; H 0/0, 4.29. — III. Subst., 0gr,015515; N^2 humide, 1cc,03 à 20° et 741mm,5, — Trouvé : N 0/0, 7.22. — IV. Subst., 0gr,017235; N^2 humide, 1cc,115 à 21° et 741mm,5. — Trouvé : N 0/0, 7.00. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^{12}N^3$: C 0/0, 55.77; H 0/0, 3.96; N 0/0, 7.23.

Dérivé dibenzoylé du produit photochimique (VIII).

Dans un flacon Erlenmayer on introduit 0gr,5 du produit photochimique. On ajoute 50 cc. d'hydrate de potassium 20 0/0 et ensuite 3 gr. chlorure de benzoyle. On bouche le flacon et on agite fortement pendant 10 minutes. Si la réaction est trop énergique, on refroidit à l'aide d'un courant d'eau.

Après avoir agité dix minutes, on ajoute 50 cc. d'eau et on agite encore 20 minutes. Après ce laps de temps, la substance se présente sous la forme de boules visqeuses. On décante la solution, on lave par décantation avec de l'eau et on laisse la substance sous

l'eau pendant 2-3 heures. La substance devient pins consistante.

Après avoir décanté l'eau, on ajoute 20 cc. d'alcool 95 0/0 et l'on chauffe à l'ébullition. Le dérivé dibenzoylé se dissout, tandis que sur les parois du vase restent des substances résineuses. On filtre rapidement. Par refroidissement le dérivé dibenzoylé dépose sous la forme de flocons crême pâle.

Deux ou trois recristallisations de l'alcool suffisent pour avoir un produit pur, à p. f. 90°, avec préalable décomposition. La substance sèche est extrêmement électrisable par frottement.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1024; CO^2, 0gr,2379; H^2O. 0gr,0438. — Trouvé : C 0/0, 63.36; H 0/0, 4.80. — II. Subst., 0gr,017915; N^2 humide, 0cc,88 à 22° et 730mm,5. — Trouvé : N 0/0, 5.21. — III. Subst., 0gr,01695; N^2 humide 0cc,835 à 23° et 738mm,5. — Trouvé : N 0/0, 5.26, — IV. Subst.. 0gr,01588; N^2 humide, 0cc.795 à 18° et 736 mm. — Trouvé : N 0/0, 5.45. — Calculé pour $C^{41}H^{31}O^{14}N^{3}$: C 0/0, 62.36; H 0/0, 3.93; N 0/0, 5.32.

La réaction de l'indigo du produit photochimique.

On introduit dans une éprouvette quelques centigrammes de substance. On ajoute 4 gouttes d'acide azotique (1 : 1 en volumes) et on chauffe à l'ébullition pendant 15 secondes. La substance devient rouge et se dissout. On refroidit rapidement, on ajoute 5 gouttes d'acétone, on agite fortement et on ajoute ensuite 0cc,5 KOH 30 0/0. On dilue avec 5-6 cc. d'eau. On observe la formation de l'indigo.

La même réaction est donné par le dérivé dibenzoylé, mais dans ce cas il faut partir d'une quantité plus grande de substance.

La formation de l'indigo est plus difficile dans ce cas et assez souvent il faut attendre quelque temps, jusqu'à ce qu'il se forme des flocons d'indigo.

Il va de soi, que l'acétal initial accuse beaucoup plus nettement cette réaction.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj. Roumanie.)

N° 7. — Etude de la constitution du cholestérol. 10e mémoire. Action de l'acide persulfurique sur le cholestérol; par E. MONTIGNIE.

(9.12.1929.)

Deux ballons sont refroidis par la glace fondante. On introduit dans le premier 3 gr. de cholestérol et 125 cc. d'éther de pétrole. Dans le second, 25 gr. de persulfate de potasse, 15 gr. d'eau et 62 gr. SO^4H^2 conc.

Le ballon contenant le cholestérol est agité pour obtenir une suspension uniforme du produit et on ajoute l'acide persulfurique par petites portions dans l'espace d'une heure. La température n'a pas augmenté sensiblement pendant les différentes additions de l'acide de Caro. On verse alors le tout sur de la glace en agitant de temps en temps. On obtient une masse faiblement colorée en brun. On sature par le bicarbonate de soude, filtre, lave à l'eau jusqu'à réaction neutre. Le produit est séché sommairement à l'air libre et

cristallisé à plusieurs reprises dans l'acétone et dans l'alcool éthylique. Il se dépose des cristaux fondant à 141°.

L'acide perbenzoïque $C^6H^5.COOOH$ a donné à Westphalen (*D. ch. G.*, t. **48**, 1915) l'α et le β oxyde de cholestérol : l'α fond à 141°, le β à 100°. Ce sont des composés à fonction alcool : l'α donne un acétate fusible à 98°. Les α et β oxydes sont saturés vis-à-vis du brome.

Le composé que j'ai obtenu ne fixe pas le brome en milieu chloroformique. A chaud, il donne avec $CH^3.COOH$ + anhydride acétique un acétate également fusible à 98° comme celui de Westphalen.

Il s'est donc produit dans la réaction de l'acide de Caro sur le cholestérol une fixation d'un atome d'oxygène sur la molécule du stérol d'après la réaction :

$$\overbrace{\quad}^{C^{18}H^{34}} \;(\text{CHOH} \; \text{CH}=\text{CH}) + O = \overbrace{\quad}^{C^{18}H^{34}} \;(\text{CHOH} \; \text{CH}-\text{O}-\text{CH})$$

Il est à noter que cette réaction ne fournit que l'α-oxyde alors que celle de TH. Westphalen donne les 2 isomères.

Action du xanthydrol sur le cholestérol.

Le xanthydrol en solution acétique additionné d'une solution méthylique de cholestérol ne donne aucune réaction même après un mois de contact.

Si l'on chauffe 2 heures au bain-marie à 100° en milieu acétique les 2 composés réagissent aisément en donnant le xanthylcholestérol nettement cristallisé.

1 molécule de xanthydrol soit 0gr,99 et 1 molécule de cholestérol 1gr,93 sont dissous dans 60 cc. d'acide acétique cristallisable. On porte 2 heures à 100° par refroidissement, le xanthylcholestérol se dépose en cristaux que l'on purifie par dissolution dans C^2H^5OH à 95° bouillant.

Ce composé fond à 141°,5-142°, $[\alpha]_D = -53°$.

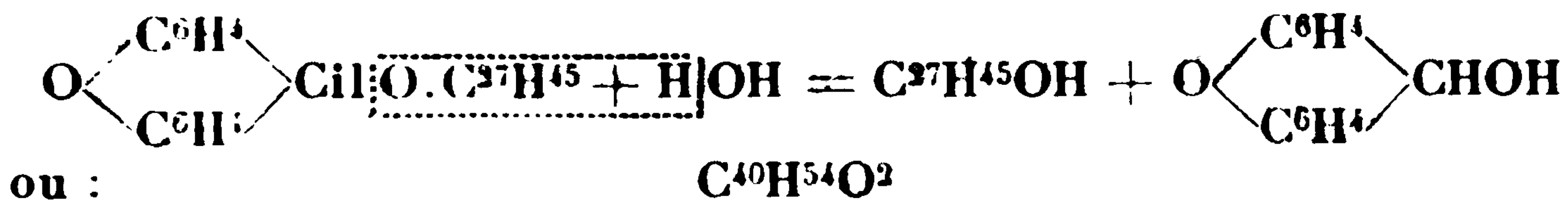
Non saturé, le xanthylcholestérol se combine au brome pour donner un bromure fusible à 103° cristallisant nettement dans l'alcool.

La réaction de Libermann donne une coloration jaune citron passant au jaune sale puis au vert foncé. La réaction de Salkowsky donne une coloration orangée.

La combinaison a eu lieu de la façon suivante :

$$O\langle{}^{C^6H^4}_{C^6H^4}\rangle CHO\boxed{H} + C^{27}H^{45}\boxed{OH} = H^2O + O\langle{}^{C^6H^4}_{C^6H^4}\rangle CHO.C^{27}H^{45}$$

Le xanthylcholestérol hydrolysé par SO^4H^2 dilué ou mieux par KOH alcoolique redonne le cholestérol :



ou : $C^{40}H^{54}O^{2}$

Cette dernière réaction nous permet de faire le dosage du cholestérol dans le composé.

Matière : 0,2875. Cholestérol obtenu, 0,2043. Calculé pour $C^{40}H^{54}O^{2}$: Cholestérol, 0,1957.

On a donc bien une combinaison résultant de l'union de 1 molécule de xanthydrol et 1 molécule de cholestérol.

N° 8. — Sur le dosage du soufre et du phosphore dans les plantes, par **MM. Gabriel BERTRAND et L. SILBERSTEIN.**

(24.11.1929.)

Les dosages du soufre et du phosphore contenus dans les espèces vivantes, végétales ou animales, sont des opérations minutieuses que l'on a presque toujours eu le tort de pratiquer sur les cendres. Divers auteurs, notamment Berthelot et André (1), ont bien fait remarquer qu'une partie des métalloïdes cités disparaissait par l'action du feu, on a tellement pris l'habitude, pour éviter l'emploi de méthodes longues ou difficiles, de s'en tenir à l'analyse de la partie minérale laissée par la calcination, que l'on ne peut pas encore se rendre un compte exact, par exemple, malgré le nombre considérable de chiffres publiés, des proportions de soufre et de phosphore qui existent dans les plantes ou les organes des plantes.

Dans l'intention d'être fixé d'une manière aussi précise que possible sur la teneur en soufre de la matière végétale, nous avons utilisé la méthode autrefois proposée par l'un de nous pour le dosage du soufre contenu dans le caoutchouc (2), méthode que nous avions déjà appliquée au dosage du même élément dans la terre arable (3).

En conséquence, deux échantillons de 10 gr. (4), provenant de plantes ou parties de plantes recueillies avec soin, lavées puis essorées avec du papier à filtre, ont été traités dans un petit ballon de 125 à 150 cc., le premier à l'état frais, le second après dessiccation à la température de + 100°, par 15 cc. d'acide azotique fumant, préalablement redistillé et vérifié exempt d'acide sulfurique. On a agité vivement aussitôt l'acide versé sur la substance organique pour assurer un mélange intime et pour éviter une inflammation possible, du moins avec l'échantillon desséché. Lorsque, après quelque temps de contact à la température ordinaire, la première réaction a été calmée, on a chauffé au bain-marie, doucement d'abord, jusqu'à dissolution complète et cessation d'effervescence.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, (6), 1888, t. 15, p. 119 et p. 128 et *C. R.*, 1899, t. 128, p. 17.

(2) Gabriel Bertrand, *Le Caoutchouc et la Gutta Percha*, 1907, t. 4, p. 1201.

(3) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 950 et 1380.

(4) Correspondant à environ 1 à 3 gr. de matières sèches. Dans le cas de la graine de froment on a opéré sur 2 grammes.

A partir de cette phase, l'opération a été continuée exactement comme s'il s'était agi de doser le soufre dans du caoutchouc ou de la terre arable : évaporation à consistance pâteuse, saturation de l'acidité par le carbonate de sodium, addition de mélange nitro-alcalin, fusion au four électrique, etc.

Parallèlement, nous avons préparé les cendres d'un troisième échantillon de 10 gr. par chauffage progressif au four à moufle jusqu'à la température du rouge naissant, à peine visible. Ces cendres, qui étaient restées légères jusqu'à la fin, sans fusion, ont été additionnées d'une quantité de mélange nitro-alcalin égale à celle qui avait servi dans les deux dosages précédents, puis chauffées au four électrique, de manière à rendre les conditions de précipitation par le baryum comparables dans les trois dosages.

Les résultats de ces expériences, résumés dans le tableau I ci-joint, démontrent :

1° qu'en général, les teneurs en soufre sont les mêmes dans les échantillons frais et dans les échantillons desséchés, les petites différences trouvées en plus ou en moins trouvant leur explication dans l'inégalité de composition des matériaux soumis aux analyses et pouvant rentrer dans l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales (5). Il n'y a eu de différence manifeste que dans le cas du bulbe d'oignon où une certaine quantité d'essence sulfurée s'est produite et volatilisée pendant la dessiccation;

2° que la proportion de soufre qui reste dans les cendres est toujours très inférieure à celle qui existe dans la plante. Malgré les soins pris pour la calcination (6) les pertes se sont élevées de 43,8 à 76,1 0/0.

Pour la détermination exacte du soufre contenu dans les substances végétales, il faut donc renoncer complètement à opérer sur les cendres. On devra détruire les matières organiques par une méthode, telle que celle rappelée plus haut, qui respecte la totalité du métalloïde engagé dans les tissus. On pourra, en général, utiliser les substances examinées aussi bien à l'état sec qu'à l'état frais : toutefois, dans le cas de plantes à essences sulfurées, provenant de Crucifères, de Liliacées ou de familles voisines, il sera plus exact ou tout au moins plus sûr d'opérer directement sur les matériaux frais.

Nous avons entrepris la même recherche comparative au sujet du phosphore.

(5) On remarquera, en effet, que dans les expériences où l'on opérait sur des échantillons de 10 gr , une différence d'un milligramme de soufre par rapport à 100 gr. de substance végétale ne correspondait qu'à la pesée de 0mgr,73 de sulfate de baryum. Dans les expériences sur la graine de froment, où les prises d'échantillon étaient de 2 gr., la différence relative d'un milligramme de soufre ne correspondait même plus qu'à une pesée de 0mgr,15 du sel barytique.

(6) Quand on chauffe plus fortement que nous l'avons fait, les sels alcalins entrent en fusion, retardent ou empêchent la combustion du charbon. Celui-ci agit alors comme réducteur : des sulfates passent à l'état de sulfures qui, dans la suite, par oxydation, laissent dégager de l'anhydride sulfureux. Cette cause de perte avait déjà été signalée en 1849, par CAILLAT (*C. R.*, t. 29, p. 137).

TABLEAU I.

Noms des échantillons analysés	Soufre trouvé p. 0/0 de substances fraîches en opérant sur : l'éch. frais	l'éch. sec.	les cendres	Soufre perdu p. 0/0 par calcination
	mg	mg	mg	
Colza (*Brass. nap. ol.* D. C.), partie aérienne en fleurs .	125,2	125,5	70,4	43,8–43,9
Pomme de terre (*Sol. tub.* L.), tubercule entier..........	27,7	28,3	14.8	46,5–47,7
Trèfle commun (*Trif. prat* L.), partie aérienne......	54,5	55,1	27,7	49,2–49,7
Froment (*Trit. sat.* L.), graine	155,2	145,6	74,8	51,8–48,6
Mâche (*Valer. olit.* Poil.), partie aérienne..........	35,3	33,1	16,3	53,9–50,8
Luzerne (*Medic. sat.* L.), partie aérienne fleurie ...	88,4	85,7	39,8	55,0–53,6
Pissenlit (*Tarax. off.* Wigg.), partie aérienne fleurie ...	98,3	97.9	43,7	55,5–55,3
Oignon (*All. cep.* L.), bulbe.	66,2	51,8	15,8	76,1–69,5

Pour cela, nous avons pris trois échantillons de 10 gr. (7) des plantes ou parties de plantes étudiées ci-dessus : le premier a été oxydé à l'état frais par l'acide azotique fumant et la fusion alcaline, comme pour un dosage de soufre; le second a été desséché à + 100° avant de subir cette oxydation; le troisième, enfin, a été passé au four à moufle, puis fondu avec le mélange salin employé en quantité égale à celle qui se trouvait dans les deux expériences précédentes.

Quand la fusion alcaline a été terminée, on a laissé refroidir le creuset; on a placé celui-ci, à moitié rempli d'eau, sur un bain-marie et l'on a chauffé jusqu'à désagrégation complète de la masse fondue. La solution a été filtrée dans un matras, le précipité lavé, d'abord avec 10 cc. d'eau, puis avec 5 cc. d'acide acétique au 1/10 pour dissoudre les sels alcalino-terreux, lesquels ont été recueillis également dans le matras. Après égouttage, on a mis le filtre et son contenu dans le creuset; on a séché, brûlé le filtre, ajouté 3 gr. de mélange alcalin, chauffé jusqu'à fusion que l'on a maintenu 10 à 15 minutes, en brassant avec le fil de nickel. Après refroidissement, on a traité la masse fondue par l'eau, comme la précédente, en recueillant la solution toujours dans le même matras.

Finalement, l'alcalinité du liquide a été neutralisée au papier de tournesol avec de l'acide chlorhydrique, on a ajouté 5 cc. d'acide

(7) Ou de 2 grammes pour la graine de froment.

acétique au 1/10, amené à 125 cc., titré l'acide phosphorique à l'urane et calculé en phosphore (8).

Les résultats fournis par ces nouvelles expériences et rassemblés dans le second tableau, établissent :

1° que les teneurs en phosphore des échantillons frais se retrouvent quand on opère sur les échantillons desséchés, aux petites différences près dont nous avons donné l'origine à propos du soufre;

2° qu'il y a perte de phosphore pendant la calcination, mais que cette perte est beaucoup moins grande que celle du soufre dans les mêmes conditions. Il n'a disparu, en effet, dans nos expériences, que de 0,2 à 7,1 0/0 du phosphore contenu dans la matière végétale (9) :

TABLEAU II.

Noms des échantillons analysés	Phosphore trouvé p. 100 de substances fraîches en opérant sur :			Phosphore perdu p. 0/0 par calcination
	l'éch. frais	l'éch. sec.	les cendres	
	mg	mg	mg	
Pomme de terre, tubercule entier	53,8	54,9	53,7	0,2–2,0
Mâche, partie aérienne	73,3	73,2	72,1	1,6–1,5
Pissenlit, partie aérienne fleurie	70,9	72,0	69,6	1-8–3,3
Trèfle commun, partie aérienne	61,0	61,1	59,9	1,8–1,9
Froment, graine	402,6	415,4	390,4	3,0–6,0
Colza, partie aérienne fleurie	70,8	69,5	68,4	3,4–1,8
Luzerne, partie aérienne fleurie	100,0	103,8	96,4	3,6–7,1
Oignon, bulbe	58,6	56,2	56,1	4,3–0,2

La manière très différente de se comporter du soufre et du phosphore pendant la calcination provient évidemment de ce qu'une grande partie du soufre est engagée dans des combinaisons purement organiques, notamment des combinaisons à noyau cystinéique, tandis que le phosphore est toujours lié à de l'oxygène, sous forme de reste phosphorique, même dans les combinaisons carbonées telles que la phytine, la lécithine ou les acides nucléiques. En calcinant avec précaution, à température relativement basse, de façon à obtenir des cendres poreuses et légères, on évite presque

(8) Comme nous l'avons vérifié par des expériences de contrôle, ni la silice, ni le calcium n'influencent le dosage du phosphore par cette méthode.

(9) Vu la petitesse des chiffres, il ne s'agit évidemment ici que d'une approximation.

complètement la réduction des phosphates et, par suite, la perte de phosphore.

Nous montrerons prochainement, par un exemple, que les résultats exposés dans ce mémoire ne présentent pas seulement de l'intérêt au point de vue de la chimie végétale, mais aussi de la pratique agricole.

N° 9. — Importance rélative du soufre et du phosphore dans la nutrition des plantes ;

par MM. Gabriel BERTRAND et L. SILBERSTEIN.

(1.712.1929.)

A plusieurs reprises l'un de nous a soutenu la thèse que le soufre joue un rôle qualitatif et quantitatif si important dans la formation de la matière végétale que les agronomes devraient s'en préoccuper comme ils le font de l'azote, du phosphore et du potassium, qu'ils devraient l'utiliser à titre d'engrais, principalement sous la forme facilement assimilable et très économique de sulfates (1).

Afin de fournir à cette thèse des arguments aussi précis que possible, nous avons entrepris diverses recherches, grâce auxquelles nous avons déjà pu démontrer que la terre arable, loin d'être toujours largement pourvue de soufre, organique ou minéral, comme on le pense habituellement, n'en renferme parfois que des proportions minimes, bien inférieures au demi-gramme par kilog. (2). Encore avons-nous trouvé qu'une partie de ce soufre peut être eu quelque sorte paralysée dans son action par la présence, jusque là inconnue, de baryum (3). Nous avons rapporté, par exemple, le cas d'une terre du département de l'Yonne renfermant seulement 226 mg. de soufre total par kil. et assez de baryum pour en fixer 86 à l'état fort peu soluble de sulfate, et celui d'une terre du département du Gard où, sur 498 mg. de soufre total, il y en a jusqu'à 401 qui peuvent être combinés sous la forme de sel barytique (4).

Continuant nos recherches, nous apportons aujourd'hui une mesure de l'importance du soufre pour la végétation. Nous avons déterminé la teneur en métalloïde d'un certain nombre de plantes ou parties de plantes et nous l'avons comparée à celle d'un autre élément, le phosphore, dont l'importance est maintenant connue de tous les agronomes.

La raison pour laquelle nous avons effectué ces déterminations, au lieu de nous servir des nombreuses analyses de cendres végétales qui existent dans la littérature scientifique, découle des résultats et des observations que nous avons publiés à propos du dosage du soufre et du phosphore dans les plantes : non seulement une certaine proportion des éléments visés s'échappe dans l'atmosphère quand on détruit la matière organique par le feu, mais

(1) Gab. Bertrand, *C. R. Ac. agric.* 1927, t. **13**, p. 146; *Bull. agricole de la Soc. d'encour. à l'Agric.*, 1927, t. **47**, p. 19; *C. R. IXe Congrès chim. ind.*, Barcelone, 1929.

(2) *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 1188 et *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 1380.

(3) *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 335 et *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. **43**, p. 372.

(4) *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 477 et *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. **43**, p. 458.

Noms des plantes ou partie de plantes	0/0 Matière sèche	0/0 de matière sèche		Rapport S/P
		Soufre	Phosphore	
Froment (*Trit. sat.* L.), son	89,25	0,2541	1,4294	17,77
Pois (*Pis. sat.* L.), racine	2,73	0,4271	0,6865	30,42
Seigle (*Sec. cer.* L.), graine	85,42	0,1524	0,4636	32,87
Froment (*Trit. sat.* L.), graine	87,15	0,1634	0,4880	33,48
Noyer (*Jug. reg.* L.), amande entière	72,20	0,1813	0,5368	33,77
Sarrazin (*Polyg. fag.* L.), partie aérienne en fleurs	6,76	0,2211	0,6467	34,19
Sarrazin (*Polyg. fag.* L.), racine	3,60	0,1964	0,5714	34,37
Champignon de couche (*Psal. camp.* L.)	12,00	0,4010	1,1250	35,64
Maïs (*Zea mays* L.), graine	90,43	0,1978	0,5368	36,85
Panais (*Past. sat.* L.), racine	23,54	0,2280	0,6244	36,51
Pomme de terre (*Sol. vub.* L.), tubercule	26,23	0,1689	0,3673	45,98
Froment (*Trit. sat.* L.), part. aér. en fl.	22,95	0,2184	0,4934	44,26
Orge (*Hord. valg.* L.), graine	89,69	0,2500	0,5497	45,48
Haricot (*Phas. vulg.* L.), feuille	13,38	0,2870	0,6300	45,55
Maïs (*Zea mays* L.) part. aér. en fl.	10,93	0,2159	0,6773	46,64
Epinard (*Spin. ol.* L.), feuille	4,15	0,5974	1,0139	58,92
Avoine (*Aven. sat.* L.), part. aér. en fl.	16,90	0,4106	0,6723	61,07
Laitue (*Lact. sat.* L.), feuille verte	6,38	0,3694	0,5991	61,66
Pois (*Pis. sat.* L.) feuille	11,03	0,4271	0,6865	62,21
Foin de graminées	90,00	0,2046	0,3185	64,24
Pivoine (*Paeon. off.* L.), part. aér.	23,53	0,2266	0,3416	66,33
Pomme de terre (*Sol. tub.* L.), partie aérienne en fleurs	9,22	0,3818	0,5316	71,83
Ricin (*Ric. comm.* L.), part. aérienne	13,45	0,4573	0,5946	76,91
Tabac (*Nicot. tab.* L.), feuille	9,40	0,3694	0,4538	81,40
Trèfle commun (*Trif. prat.* L.), partie aérienne en fleurs	16,33	0,2692	0,3246	82,93
Café (*Coff. ar.* L.), graine	90,04	0,1758	0,2094	83,95
Radis rose (*Raphan. sat.* L.), racine	3,65	0,4930	0,5612	87,85
Panais (*Past. sat.* L.), part. aérienne	14,09	0,6194	0,6327	97,96
Oignon (*All. cepa* L.), bulbe	10,03	0,5617	0,5625	99,86
Luzerne (*Med. sat.* L.), part. aér. en fl.	22,45	0,4999	0,4725	105,79
Riz (*Oryza sat.* L.), graine polie	90,01	0,1868	0,1734	107,73
Trèfle blanc (*Trif. rep.* L.), plante ent.	12,48	0,5164	0,4399	117,39
Colza (*Brass. nap. ol.* D. C.), partie aérienne en fleurs	8,90	0,9888	0,6344	155,87
Ail (*All. sat.* L.), bulbe	36,98	0,7980	0,4636	172,13

cette proportion, parfois considérable, varie beaucoup d'une expérience à une autre et n'est pas du tout la même pour les deux métalloïdes (5). Il est, par suite, impossible de calculer exactement la teneur en soufre et en phosphore d'une plante d'après l'analyse de ses cendres. Presque toujours cette analyse indique une prédominance, et même une forte prédominance du phosphore sur le soufre, alors que très souvent, comme on va le voir, c'est l'inverse qui est la vérité.

Nous avons employé dans les nouvelles recherches les méthodes de dosage qui nous avaient déjà servi (6). La plupart des plantes ont été récoltées au commencement de la floraison. Ainsi que les graines et les parties souterraines (bulbes, tubercules ou racines), elles ont été convenablement lavées, puis essuyées avec du papier à filtre, avant d'être soumises aux opérations analytiques. Ajoutons que les dosages ont tous été effectués sur des matériaux séchés à la température de + 100 degrés (7). Il n'y a guère que dans le cas des bulbes d'oignon et d'ail que cette dessiccation préalable a pu occasionner une perte certaine de soufre, perte que nous avons évaluée antérieurement, sur un autre échantillon, il est vrai (8), mais dont on pourrait tenir compte sans erreur notable si besoin était.

Voici les résultats obtenus, rangés d'après la grandeur croissante de la teneur en soufre rapportée à celle en phosphore (rapport S/P) (tableau p. 100).

A ces résultats il est intéressant d'ajouter ceux que l'on peut calculer à partir des exemples donnés dans notre dernier mémoire, non seulement parce qu'ils en augmentent le nombre (9), mais surtout parce qu'ils fournissent des termes de comparaison pour apprécier le retentissement des méthodes de dosage sur la valeur du rapport S/P :

Noms des plantes ou partie de plantes	Rapport S/P dans :		
	les cendres	la mat. fraîche	la mat. séchée
Froment (*Trit. sat.* L.), graine	0,192	0,350	0,385
Mâche (*Valer. olit.* Poil.), partie aérienne	0,226	0,482	0,452
Pomme de terre (*Sol. tub.* L.), tubercule	0,276	0,515	0,515
Luzerne (*Med. sat.* L.), partie aérienne fl.	0,413	0,884	0,826
Trèfle commun (*Trif. prat.* L.), partie aér.	0,462	0,893	0,902
Oignon (*All. cepa* L.) bulbe	0,282	1,130	0,922
Pissenlit (*Tar. off.* Wigg.), partie aér. fl.	0,628	1,386	1,360
Colza (*Brass. sat. ol.* D. C.), part. aér. fl.	1,029	1,768	1,806

(5) *C. R.*, 1929, t. **189**, p. 886.
(6) *Ibid.*
(7) Nous tenions à doser l'eau de manière à pouvoir calculer les teneurs en métalloïdes à la fois par rapport à la matière fraîche et à la matière sèche.
(8) *Loc. cit.*
(9) Les échantillons analysés ici sont différents de ceux du tableau précédent.

Exception faite du son de froment, formé surtout par les téguments de la graine, il est rare, d'après ces résultats, que la proportion de soufre contenu dans une plante ou dans un organe végétal n'atteigne pas le tiers de celle du phosphore. Il y a davantage d'exemples, au contraire, où cette proportion est supérieure, où il y a plus de soufre qu'il n'y a de phosphore. Malgré la variété des plantes et des organes examinés, le rapport S/P ne varie pas, en somme, d'une manière très étendue, il reste compris, à très peu près, entre 0,3 et 1,7. Il est, en général, plus élevé dans les feuilles que dans les racines et dans les graines.

Si l'on tient compte seulement des parties aériennes, récoltées en général au moment de la floraison, c'est-à-dire au moment où le développement est le plus complet, la variation du rapport S/P apparaît encore plus étroite, car elle ne va plus que de 0,44 pour le froment à 1,56 pour le colza. A ce moment, on peut dire que les plantes renferment, en nombres ronds, pour 100 kil. de phosphore, entre 50 et 150 kil. de soufre.

Ces résultats ne peuvent manquer de retenir l'attention des agronomes; ils établissent d'une manière frappante l'importance des besoins en soufre des plantes cultivées et donnent une première idée des proportions d'engrais qui doivent être utilisées pour les satisfaire.

N° 10. — Recherches sur la présence et la répartition du titane dans les plantes cryptogames; par **M. Gabriel BERTRAND** et **Mlle VORONCA-SPIRT.**

(17.12.1929.)

Nous avons montré précédemment que le titane se rencontre dans toutes les plantes phanérogames, qu'il y en a même généralement assez pour qu'on puisse le doser dans les divers organes. Ce sont les parties vertes et surtout les feuilles qui sont les plus riches en métal. Dans la partie aérienne des plantes annuelles, récoltées au moment de la floraison, la proportion de titane est voisine du milligramme par kilogr. à l'état frais (1).

Depuis, nous avons effectué un certain nombre de recherches sur des plantes appartenant aux classes des fougères, des algues et des champignons, afin de savoir si le métal était partout répandu dans le règne végétal.

Des frondes de *Polypodium vulgare* C., de deux espèces de laminaires et de sept espèces de fucacées appartenant aux genres *Fucus*, *Pelvetia*, *Himanthalia*, *Ascophyllum* et *Cystosiria*, ont d'abord été débarrassées par un lavage soigneux, comme il a été décrit au sujet des recherches antérieures, de la poussière et des particules terreuses qui pouvaient les souiller (2), puis soumises à la dessic-

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1929, t. 45, p. 1044.

(2) Il est très difficile de débarrasser certaines algues de toutes traces de matières extérieures, ce qui enlève un peu de précision aux analyses. Dans le cas du *Fucus vesiculosus*, cependant, nous avons séparé des cendres, par lavage à l'acide chlorhydrique dilué et décantation, une petite quantité de sable dans laquelle nous avons recherché le titane

cation et analysées. Nous y avons trouvé régulièrement du titane, dans la proportion d'un à plusieurs milligrammes par kilogramme de matière fraîche, comme dans la plupart des feuilles de phanérogames déjà étudiées.

L'examen des champignons a conduit à une observation particulière. Nous avons bien dosé environ un demi-milligramme de titane par kilogramme de matière fraîche dans les trois hyménomycètes que nous avons pu nous procurer : le champignon de couche, le bolet comestible et la russule de Quélet, mais nous n'avons pas réussi à mettre le métal en évidence avec certitude dans la levure de boulangerie et dans l'*Aspergillus Niger*.

Nous avons opéré sur 100 gr. de levure pressée, contenant 26gr,6 de matières sèches et 2gr,6 de cendres. La solution sulfurique de ces dernières, d'où le silicium avait été éliminé par l'acide fluorhydrique et qui renfermait 0gr,39 de phosphore à l'état de phosphates, n'a pas donné avec le peroxyde d'hydrogène une coloration jaune assez marquée pour être absolument démonstrative de la formation d'acide pertitanique. Il a bien semblé, par comparaison avec des solutions sulfuriques de titane titrées, renfermant la même quantité de phosphore, qu'il y avait une très faible coloration par le peroxyde d'hydrogène, mais celle-ci était au voisinage de la limite de perceptibilité, qui est de 0mgr,03 de titane lorsqu'on opère sur 50 cc. La proportion de titane contenue dans la levure pourrait donc être de l'ordre de grandeur d'un dixième de milligramme au plus par kilogramme de matière fraîche.

Pour rechercher le titane dans l'*Aspergillus*, une culture du champignon a été faite sur le liquide Raulin préparé avec du sucre candi blanc, de l'acide tartrique et des sels purs du commerce. 10 litres de ce liquide ont été répartis par portions de 250 cc. dans des cuvettes en porcelaine recouvertes de couvercles de verre maintenus par des agrafes en aluminium de manière à permettre l'accès de l'air. Après stérilisation à l'autoclave et refroidissement, le liquide a été ensemencé et mis à l'étuve à + 35°. On a recueilli, après quatre jours, un kilogramme et demi environ de mycélium lavé et ressuyé, contenant 145 grammes de matières sèches et 6gr,7 de cendres. La recherche du titane a été entreprise sur la totalité de la récolte : nous n'avons pas obtenu de réaction positive.

En résumé, on peut dire que le titane se rencontre ordinairement dans les plantes cryptogames comme dans les plantes phanérogames, avec cette réserve que, si la proportion du métal contenue dans la matière fraîche oscille autour du millionième, il y a des espèces de champignons chez lesquels le titane, au cas où l'on arriverait à en établir la présence d'une manière définitive, serait en proportion beaucoup plus petite, 10 fois moindre et au-dessous, que dans le cas général.

après fusion au carbonate de sodium. Nous n'en avons pas trouvé. Ce résultat laisse supposer que les erreurs analytiques ne doivent pas être de nature à changer le sens de nos conclusions.

(3) Gabriel Bertrand, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 616; avec plus de détails : *Bull. Soc. chim.* (4), 1912, t. 11, p. 400 et *Ann. Inst. Past.*, 1912, t. 26, p. 767.

Noms des plantes analysées	Titane en miligr. par kilogr. de matières		
	Fraîches	Sèches	Cendres
Champignon de couche (*Psall. camp.* L.) ent..	0,3	2,4	27,2
Bolet comestible (*Bol. edul.* Fr.) entier.......	0,7	7,2	54,7
Russule de Quélet (*Russ. Quel.* Fr.), entière..	0,54	4,8	77,1
Laminaria flexicaulis Le Jolis, entière........		6,0	48,1
Laminaria saccharina L., entière.............		5,4	36,4
Himanthalia lorea L., entière................		24,0	72,0
Pelvetia canaliculata L., entière..............	1,9	6,0	25,2
Ascophyllum nodosum L., pl. entière.........	0,9	3,0	16,0
Fucus vesiculosus L., pl. entière..............		9,0	35,6
Fucus platycarpus Thuret, pl. entière........		3,0	10,4
Fucus serratus L., pl. entière................	4,5	18,0	108,0
Cystosira fibrosa Huds., pl. entière...........		3,9	9,2
Réglisse des bois (*Polyp. vulg.* L.) frondes ..	3,0	18,0	145,0

Cette réserve n'exclut pas la possibilité du rôle physiologique du titane chez les plantes car elle vise des espèces dont les besoins à l'égard d'autres éléments, en particulier du manganèse (3), ont été démontrés extraordinairement réduits.

N° 11. — Contribution à l'étude des sols (6e note) : des radicaux acides déplaçables; par J. CLARENS et S. NIKOLITCH.

(25.11.1929.)

Sur ce sujet, plusieurs notes ont déjà été publiées dans le *Bull. de la Soc. chim.* ; le lecteur voudra bien s'y reporter. Nous désignerons chacune de ces notes par un numéro :

[1] Méthode d'étude de la réaction des sols à l'égard des alcalis [4e série, t. **39**, p. 795; 1926].

[2] De la relativité de la notion d'alcalinité et d'acidité des sols [4e série, t. **41**, p. 1383; 1927].

[3] Du pouvoir absorbant des sols vis-à-vis de l'ammoniaque [4e série, t. **43**, p. 962; 1928].

[4] Du classement des fonctions acides des sols [4e série, t. **45**, p. 666; 1929].

[5] Des bases déplaçables [4e série, t. **45**, p. 671; 1929].

Dans la dernière de ces notes (5), il a été montré que l'on pouvait classer les fonctions acides d'un échantillon de terre en plusieurs catégories bien distinctes, par l'emploi de solutions de $Ba(OH)^2$ et de HCl de concentrations croissantes. Dans cette même note il a été montré comment on pouvait représenter graphiquement les résultats de ces études en portant à partir d'un point O représentatif

de l'état actuel de la terre, en abscisses, à droite les quantités de $Ba(OH)^2$, à gauche les quantités de HCl, agissant sur un même poids de terre (1 gr.) et en ordonnées, vers le haut les quantités de $Ba(OH)^2$, vers le bas les quantités de HCl, subsistant dans les liquides surnageant la terre après un temps convenable d'agitation. Pour le détail des opérations voir la note (5).

Voici, par exemple, le graphique (*fig.* 1) obtenu pour une terre

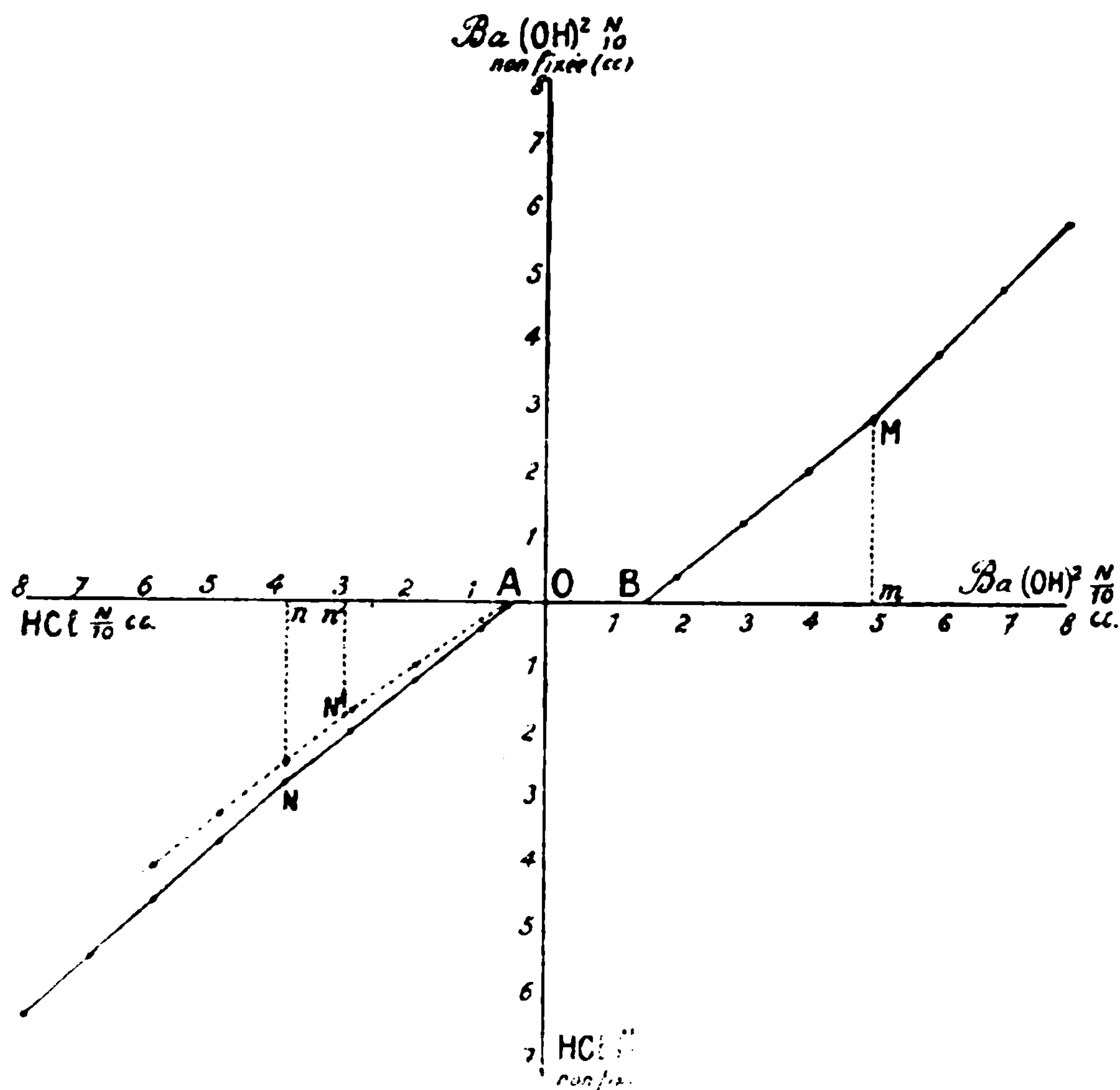


Fig. 1.

renfermant 10 0/0 d'argile, peu d'humus et pas du tout de calcaire. La lecture de ce graphique donne les résultats suivants :

1° Fonctions acides non saturées actuellement et susceptibles de fournir avec $Ba(OH)^2$ des sels non décomposables par l'eau, mesurées par OB = 1,5.

2° Fonctions acides correspondant au segment BM, vraisemblablement plus faibles que les précédentes et à sels de Ba partiellement décomposables par l'eau, mesurées par Bm — Mm = 3,5 — 2,8 = 0,7. Le coefficient angulaire du segment BM étant 0,8 cela indique que, le long de ce segment, la fixation de la base par la terre n'est que de 20 0/0.

3° Le segment qui commence en M ayant un coefficient angulaire de 1, cela indique ou qu'il n'y a plus de fonctions acides ou que les sels de baryum des fonctions acides restantes sont entièrement décomposables par l'eau.

A gauche de O :

4° Fonctions acides actuellement saturées par des bases déplaçables par HCl très étendu, mesurées par OA = 0,5.

5° Le segment AN a été considéré dans la note (5) comme révélant l'existence de fonctions acides actuellement saturées aussi, et de force telle qu'il y a partage de la base avec HCl en excès. L'existence de pareilles fonctions est indiscutable et démontrée par le fait que la quantité de potasse, par exemple, dite totale, est en général bien supérieure à la quantité de potasse déplaçable par les acides dilués. On peut, d'ailleurs, manifester l'existence de pareilles lonctions par l'emploi de HCl en solution suffisamment concentrée ; mais, aussitôt après la concentration OA et pour un certain intervalle, HCl ne crée plus des vides susceptibles d'être comblés par la baryte. On le démontre en traitant des échantillons précédemment soumis à l'action de solutions de HCl à concentration croissante, par des doses de $Ba(OH)^2$ plus que suffisantes pour combler les vides créés par HCl. Dans tous ces échantillons on ne peut fixer qu'une quantité de $Ba(OH)^2$ exprimée par AB, ce qui démontre bien que HCl n'a déplacé, quelle que soit sa concentration, qu'une quantité de bases exprimée par OA. Mais ceci n'est vrai que jusqu'à une certaine limite et lorsqu'on emploie des concentrations suffisantes de HCl, il arrive un moment à partir duquel a quantité de $Ba(OH)^2$ fixée par la terre ainsi traitée devient plus grande que AB et augmente progressivement avec la concentration de HCl employée.

Quelle est donc la signification du segment AN? Pour la préciser appliquons la méthode à un échantillon de kaolin. Les résultats sont figurés dans le graphique (*fig.* 2). On voit que les trois

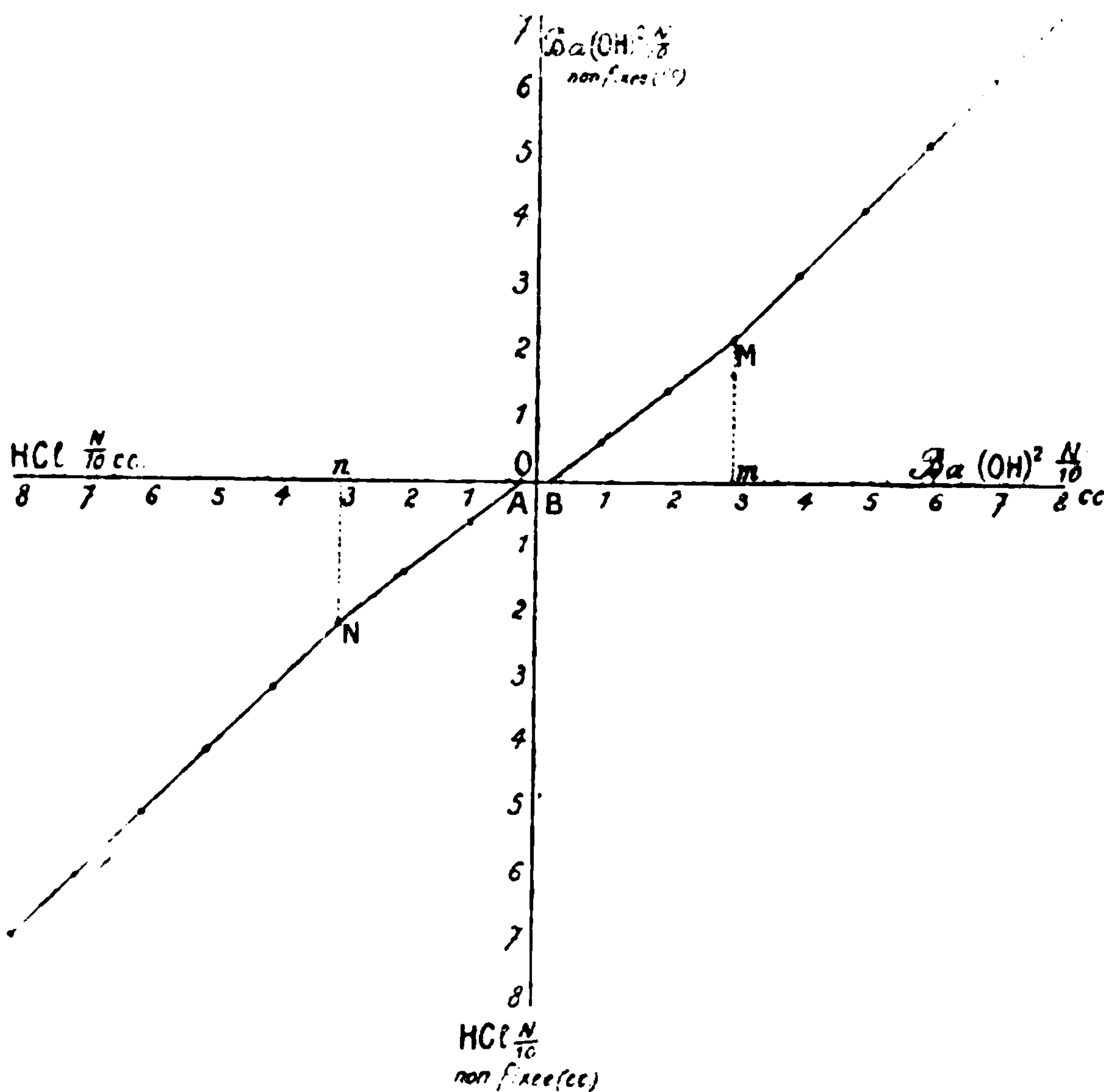
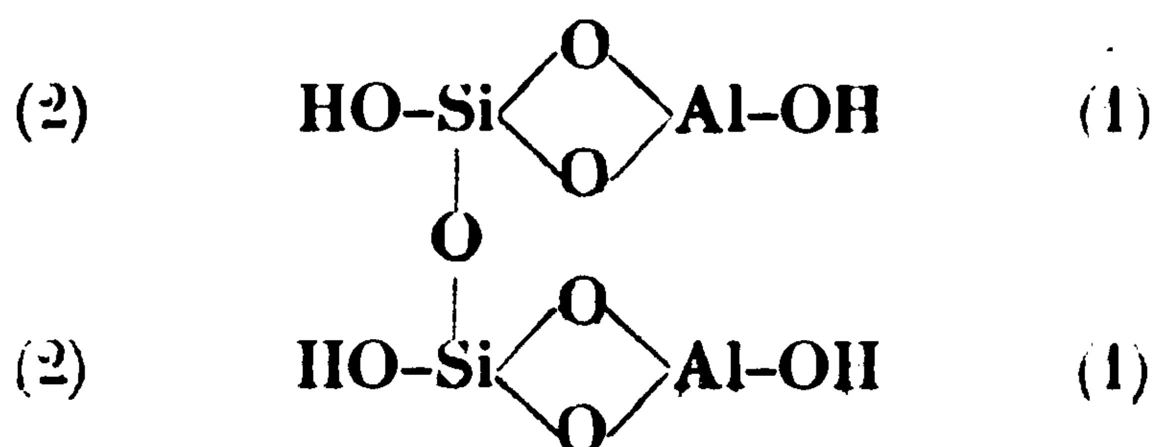
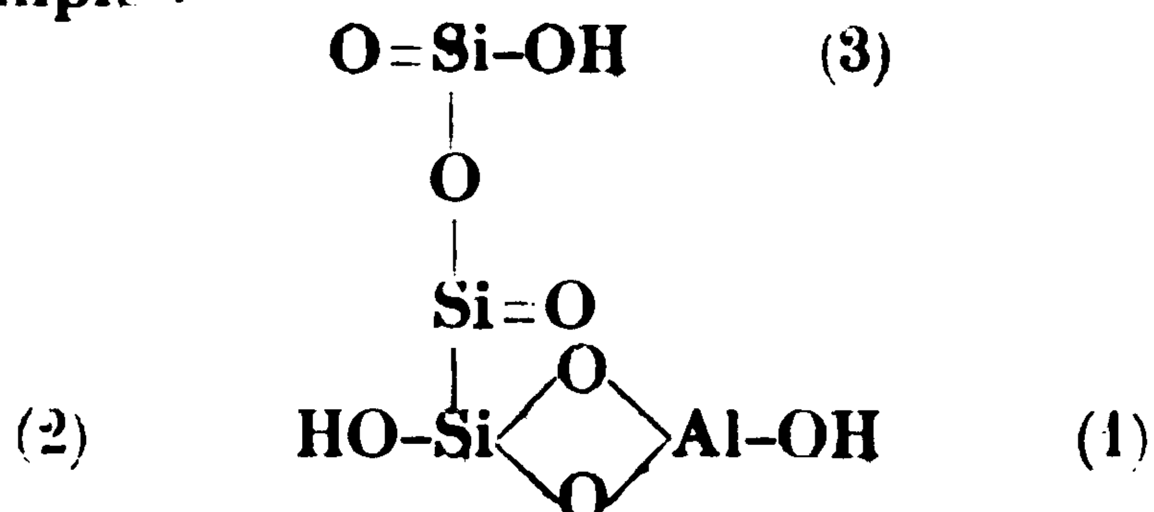


Fig. 2.

points O, B, A sont presque confondus ; le segment horizontal AB, pour ainsi dire n'existe pas ; le reste du graphique étant tout à fait analogue aux parties correspondantes du graphique I. Or, on admet pour le kaolin la formule suivanto :



Comparons-la à la formule d'une argile quelconque en voie d'évolution, par exemple :



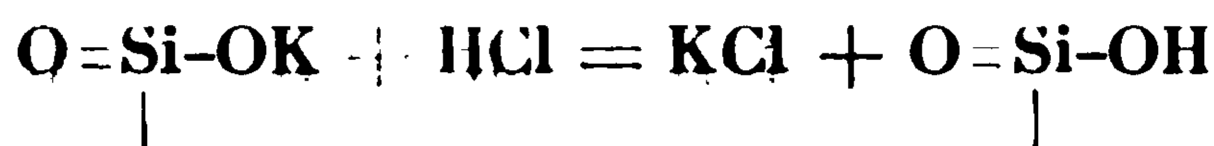
La comparaison des deux formules montre que l'oxhydryle marqué 3 dans la formule de l'argile n'a pas d'équivalent dans la formule du kaolin. C'est donc aux oxhydryles du genre marqué 3, partiellement saturés par des bases, qu'est dû le segment AB qui n'existe sensiblement pas pour le kaolin. Les fonctions acides indiquées par le segment BM correspondent évidemment aux oxhydryles marqués 2, car ces oxhydryles ont comme ceux marqués 3 le silicium comme support, mais un silicium en relation directe, cette fois, avec Al, corps électropositif et ce voisinage diminue évidemment la force de ces fonctions acides par rapport à celles marquées 3.

Donc le segment AN correspond forcément aux oxhydryles marqués 1, en rapport direct avec Al et à caractère basique, par suite. La fixation de HCl se fait dans ce cas suivant la formule :



$$>Al\text{-}(OH) + HCl = H^2O + >AlCl$$

mode tout à fait différent du mode de fixation qui correspond au segment OA :



$$O{=}Si\text{-}OK + HCl = KCl + O{=}Si\text{-}OH$$

Dans ce dernier cas l'ion Cl reste dans le liquide. Dans l'autre cas il est fixé sur la terre, au moins partiellement (20 0/0 dans le cas actuel). On pourrait donc vérifier ces considérations par le dosage de l'ion chlore dans le liquide surnageant l'échantillon traité. On peut arriver à cette vérification en employant, au lieu de HCl, des quantités équivalentes d'un autre acide, SO^4H^2 par exemple. Sur le graphique 1 on a représenté en traits discontinus les résultats ainsi obtenus avec SO^4H^2 : on a un segment AN' à coefficient angulaire plus petit que celui de AN ; on en trouvera l'explication dans la note 3. On y verra que SO^4H^2 donne par remplacement des

oxhydryles basiques par SO^4, des sels moins solubles, par suite moins hydrolysables que ceux correspondants obtenus avec HCl : d'où fixation pour SO^4H^2 plus grande que pour HCl ; on voit, en effet, sur la figure que le coefficient angulaire du segment relatif à SO^4H^2 est 0,7 indiquant une fixation de 30 0/0 de cet acide, tandis que pour HCl elle n'est que 20 0/0.

6° Enfin à partir de N le coefficient angulaire du segment qui commence en ce point, coefficient très voisin de 1, indique que les oxhydryles basiques étant complètement remplacés par les radicaux acides, la fixation de l'acide à partir de là est nulle. Comme il a été déjà dit, en employant des concentrations croissantes de HCl on arriverait à un nouveau segment à coefficient angulaire plus petit que 1 et dont la signification a été donnée plus haut.

Comme conclusion on voit que la partie intéressante du graphique est surtout constituée par les segments : OA, OB et AN. OA mesure les bases déplaçables, c'est-à-dire les réserves actuelles de la terre en bases ; OB, la possibilité pour cette terre d'acquérir de nouvelles réserves par remplacement de H par des métaux. On pourra suivre, d'ailleurs, très facilement, d'une année à l'autre, la marche du point O sur le segment AB. Le segment AN est aux acides, en particulier à l'acide phosphorique, ce que le segment AB est aux bases. De l'allure du graphique formé de segments rectilignes articulés les uns avec les autres, on peut déduire une conclusion importante au point de vue de la détermination des besoins des sols en substances fertilisantes. Considérons, par exemple, le segment AN. Il indique que si nous ajoutons au sol par gramme de terre des quantités inférieures à celle contenue dans $0^{cc},7$ d'une solution décinormale d'acide phosphorique, cet acide phosphorique sera fixé sous forme d'un sel peu soluble, la concentration des solutions du sol en acide phosphorique sera minime et ne changera pas tant que le sol n'aura pas fixé, par gramme, une quantité d'acide phosphorique supérieure à celle indiquée plus haut : en effet, tant qu'il n'en est pas ainsi, la nature du système chimique hétérogène que nous considérons ne change pas ; seule la proportion relative des composants solides du système change, ce qui n'influe pas sur la nature du système et par suite sur la concentration de la solution qui le baigne, comme cela a été démontré expérimentalement en maintes reprises (Schlœsing, Demolon...).

On voit combien est peu rationnelle la méthode classique de détermination des besoins du sol en substances fertilisantes, qui consiste à comparer les rendements obtenus dans deux parcelles voisines dont l'une a reçu une dose généralement quelconque de la substance étudiée et l'autre non. Du résultat négatif de l'expérience on peut simplement déduire que la dose employée n'a pas été suffisante pour passer d'un segment du graphique représentatif de l'état actuel de la terre au segment suivant et, ce qui semble paradoxal au premier abord, et qui résulte des considérations précédentes, c'est que l'effet d'une dose insuffisante d'engrais sera d'autant moins marqué que la terre sera plus dépourvue de l'élément étudié.

Les doses à ajouter pour avoir un effet sensible, ainsi détermi-

nées, sont énormes si on les rapporte au poids de terre d'un hectare et ces considérations peuvent, au premier abord, sembler désespérantes, car elles semblent reporter à une échéance très lointaine l'amélioration à espérer de l'emploi annuel des doses d'engrais habituelles.

Mais, dans la pratique, on ne peut compter sur une répartition uniforme d'une substance dans tout le sol utilisable pour les plantes. La diffusion des engrais est très lente et, pendant un temps parfois très long, certaines particules du sol sont en contact avec des solutions très concentrées des sels qu'on y a répandus (Müntz et Gaudechon). Pour ces particules, dans ces conditions, la limite dont il a été question plus haut sera largement dépassée; ces particules privilégiées seront enfouies par le travail ultérieur du sol et les solutions au contact de ces particules auront une concentration supérieure à la concentration théorique correspondant à une répartition uniforme dans tout le sol, de la substance fertilisante. On voit toutes les conséquences pratiques que l'on peut en tirer et qui ne peuvent trouver place ici. Leur vérification expérimentale, d'ailleurs, n'a plus à se faire (Schlœsing, Mlle Garola...).

En second lieu, il faut tenir compte aussi des phénomènes de déplacement surajoutés aux phénomènes de simple dissolution. Le radical PO^4, par exemple, pourra être déplacé par d'autres radicaux acides, ou parce que la concentration de ces derniers est suffisante dans le liquide qui baigne les particules du sol, ou parce que ils sont susceptibles de donner des sels d'une stabilité comparable à celle des phosphates. A ce dernier point de vue, le rôle des acides humiques semble important (3). Mais le fait essentiel à retenir est que non seulement la méthode expérimentale classique ne démontre pas l'inutilité d'un engrais mais encore qu'un sol risque de réagir à une substance fertilisante d'autant moins qu'elle lui est plus nécessaire. On voit combien nous sommes loin des méthodes classiques, dont l'observation peut conduire d'abord à des résultats immédiats défavorables et ensuite à jeter sur la science agricole un discrédit regrettable et injuste.

N° 12. — Contribution à l'étude des sols (7e note) : évolution de l'argile; par J. CLARENS et S. NIKOLITCH.

(25.11.1929).

L'argile d'un sol est soumise à de perpétuels changements et dans une série de notes publiées dans le *Bull. de la Soc. chim.*, il a été montré comment on pouvait suivre cette évolution. Dans le cas des sols non calcaires les modifications du sol sont très marquées et sont d'ordre physique et d'ordre chimique. On trouvera dans un travail que M. Nikolitch présentera prochainement à la Faculté des Sciences de Toulouse, comme thèse de Doctorat d'Université, de très nombreux exemples de ces modifications. On y

verra en particulier comment l'application de la méthode étudiée dans les notes précédentes permet de montrer que, sous l'influence de solutions acides, l'argile est non seulement débarrassée de ses réserves en bases déplaçables, mais qu'il y a encore enlèvement d'une partie des radicaux siliciques, supports de ces bases.

Dans le même travail, M. Nikolitch étudie aussi les procédés à appliquer pour restaurer l'argile par soudure ou création de radicaux siliciques susceptibles de servir de supports à des bases déplaçables constituant ainsi dans le sol des réserves en substances fertilisantes. La méthode employée est susceptible d'applications plus générales et nous allons montrer, sur un exemple particulier, comment on peut l'appliquer à l'étude d'un feldspath.

L'échantillon nous a été fourni par M. Dufour, professeur de Minéralogie à la Faculté des Sciences de Toulouse. Il renferme 16 0/0 de potasse et 4 0/0 de soude. Il a été broyé, très facilement d'ailleurs, de façon à passer à travers un tamis de soie à 20 fils au cm. Les résultats sont consignés dans le graphique reproduit

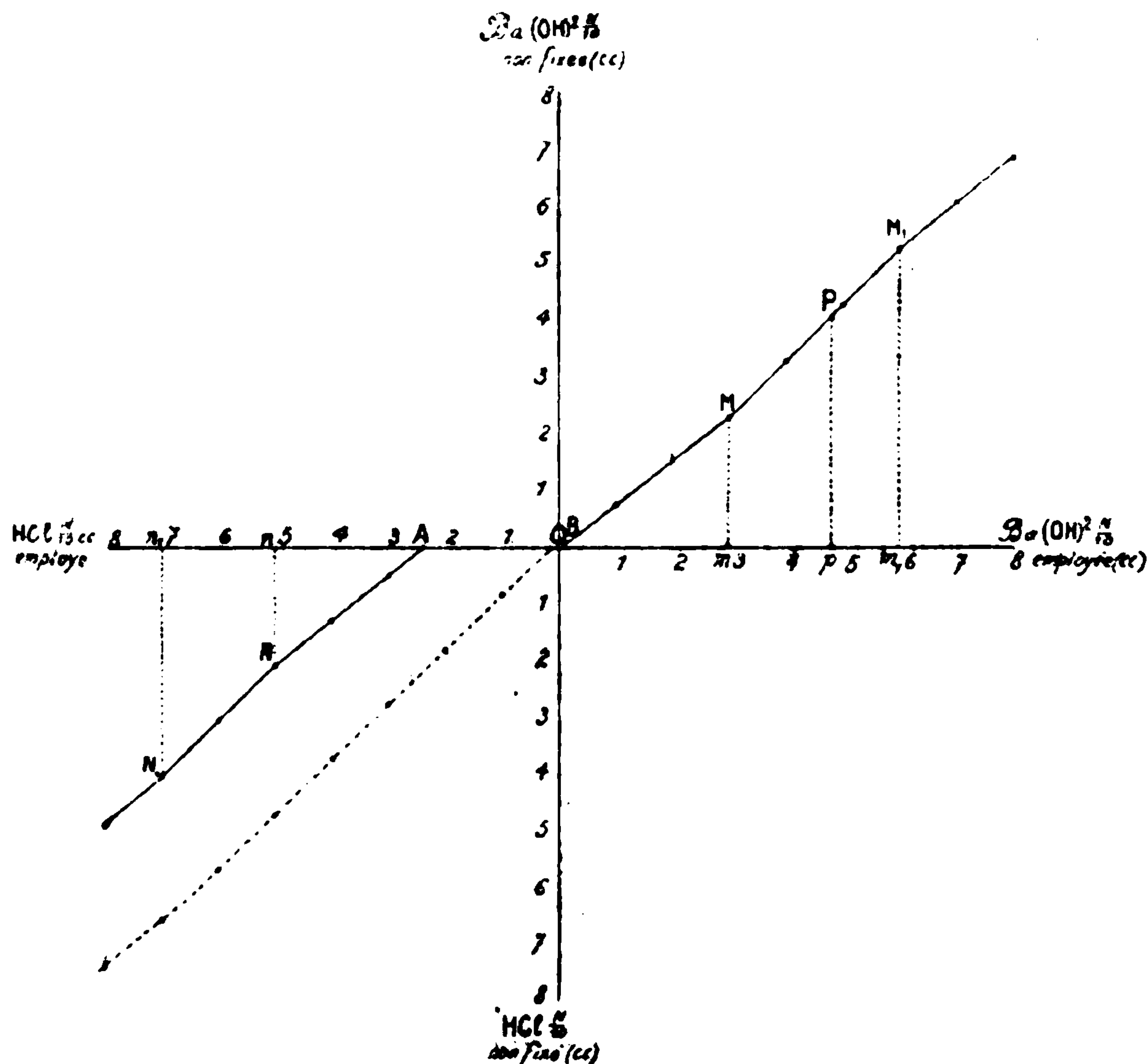


Fig. 1.

ici. Nous conserverons le même mode d'évaluation et les mêmes dénominations que dans la note précédente. On voit qu'à droite du point O, le segment OB est presque nul, donc, dans l'échantillon, pas de fonctions acides libres à sels de Ba indécomposables par l'eau. A la suite, un segment BM de coefficient angulaire 0,8, puis un autre segment de coefficient angulaire égal à 1. Le long de

ce segment, $Ba(OH)^2$ est sans action. Enfin un dernier segment commençant en M_1 de coefficient angulaire égal à 0,8 indique une attaque nette de l'échantillon par la baryte à partir d'une concentration mesurée par Om_1.

A gauche de O, on a : un premier segment OA de coefficient angulaire nul indiquant, par suite, une neutralisation complète de HCl ajouté ; un deuxième segment AN de coefficient angulaire égal à 0,8 ; puis un troisième segment NN_1, de coefficient angulaire égal à 1 indiquant que dans cette région HCl est sans action ; et enfin, un quatrième segment de coefficient angulaire 0,8. En somme, ce graphique a l'allure de ceux qu'on obtient avec la plupart des argiles, mais une discussion plus serrée va nous montrer des différences essentielles entre eux, grâce à une légère addition au mode opératoire employé.

La saturation de HCl peut se faire de plusieurs manières. Dans des terres argileuses elle se fait à peu près complètement par les bases : potasse, chaux, magnésie..., enlevées aux radicaux siliciques marqués 3 dans une formule de la note précédente. Mais il est évident que si cette terre eût renfermé de l'alumine ou de l'hydrate ferrique libres ou une base libre quelconque, toutes ces bases contribueraient à allonger le segment OA. On peut faire, avec facilité, la part qui revient à $Al(OH)^3$ ou $Fe(OH)^3$ en titrant l'acidité du liquide surnageant, d'abord en présence d'orangé puis en présence de phtaléine à chaud. La différence des résultats donne très sensiblement l'acide saturé par $Al(OH)^3$ et $Fe(OH)^3$. En effet, une solution de $AlCl^3$ neutre à l'orangé est acide à la phtaléine car la soude, par exemple, ajoutée à la solution à partir du point de neutralisation à l'orangé, déplace et précipite l'alumine, tant qu'il existe dans la solution une certaine quantité du sel d'aluminium. La différence des deux résultats obtenus avec les deux réactifs donne donc sensiblement la quantité d'alumine en solution dans la liqueur sous forme de $AlCl^3$. On a représenté sur le graphique en traits discontinus les résultats obtenus en employant la phtaléine pour l'évaluation de l'excès de HCl. On voit que le premier segment à coefficient non nul, part à peu près du point O. Il en résulte que la neutralisation de HCl, le long de OA est due à de l'alumine. Comme vérification on remarquera que l'ordonnée du point d'abscisse OA sur le graphique en traits discontinus est de 2,2 très voisin de 2,4, valeur de OA. Voilà donc un résultat qui différencie essentiellement le feldspath étudié des argiles pour lesquelles les graphiques obtenus avec l'orangé et la phtaléine sont très voisins : tandis que, dans ces dernières, la saturation de HCl suivant OA est due à des bases dont les chlorures réagissent également sur l'orangé et la phtaléine, il n'en est pas de même du feldspath considéré, pour lequel la saturation de HCl est due presque entièrement à l'alumine que n'accuse pas la phtaléine. Cette alumine pouvait préexister, à l'état libre, ou bien provenir de noyaux siliciques, qui peuvent soit rester attachés au reste de la molécule, de telle sorte que les vides laissés par Al pourront être comblés par un métal quelconque, soit être enlevés eux aussi sous forme de SiO^2, et on voit l'importance de ces deux dernières alter-

natives pour les destinées du feldspath devenu argile ou plus exactement zéolithe. Pour résoudre ce triple problème, traitons par un excès de $Ba(OH)^2$ les échantillons précédemment traités par HCl de concentration régulièrement croissante et, pour éviter de longs discours, donnons simplement des chiffres.

Dans le tableau suivant la première colonne indique le numéro de l'échantillon qui est aussi le nombre de cc. de HCl $n/10$ par lesquels il a été traité; la deuxième le nombre de cc. de $Ba(OH)^2 n/10$ par lesquels on traite l'échantillon après action de HCl suivie de lavages à l'eau distillée; la troisième le nombre de cc. de $Ba(OH)^2 n/10$ qui reste dans la solution après une nouvelle agitation de 6 heures; la quatrième colonne donne le nombre de cc. de baryte $n/10$ fixée à l'état de sels de Ba indécomposables par l'eau.

	$Ba(OH)^2$ $n/10$ cc.		
HCl $n/10$ cc.	employée	restée	intégralement fixée
1	1	0,4	0,5
2	2	1,0	0,75
3	3	1,6	1
4	4	2,3	1,15
5	5	3,1	1,3
6	6	4,1	1,3
7	7	4,9	1,5
8	8	5,2	2,2

Les chiffres de la quatrième colonne se déduisent de ceux de la troisième à l'aide du graphique représenté sur la figure, en utilisant la partie $OBMM_1$. Soit sur la partie BMM_1 un point P dont la projection horizontale est p : cela veut dire que l'échantillon ayant été traité par la quantité de baryte exprimée par Op (deuxième colonne) la quantité de baryte restante étant Pp (troisième colonne) pour avoir la quantité de baryte OB utilisée par les fonctions acides à sels de Ba indécomposables par l'eau (quatrième colonne), il faut retrancher de Op (deuxième colonne) l'abscisse Bp comptée à partir de B.

Exemple : prenons le numéro 6. Traité par 6 cc. de $Ba(OH)^2 n/10$ il reste après agitation 4^cc^,1 de $Ba(OH)^2 n/10$. Le point dont l'ordonnée sur le segment MM_1 est de 4,1 a. pour abscisse à partir de B, 4,7 ; donc la baryte fixée par les fonctions acides à sels de Ba indécomposables par l'eau est de $6 - 4,7 = 1,3$ porté à la quatrième colonne.

On voit sur ce tableau que, après traitement par 1 cc. de HCl $n/10$, la quantité de $Ba(OH)^2 n/10$ qui comble les vides créés par ce traitement n'est que 0,5. La quantité d'alumine dissoute est de 0,9 environ (ordonnée du point du segment en traits discontinus, d'abscisse 1). Donc la moitié environ de l'alumine qui a saturé HCl n'a pas entraîné avec elle son support acide, mais une fraction non négligeable l'a entraîné. Une très minime quantité (0,1 environ) de

HCl semble ne pas se retrouver sous forme de $AlCl^3$, mais il faut tenir compte que lorsqu'un sel d'aluminium est neutre à l'orangé une petite quantité de base a déjà été précipitée. Retenons donc de ces premiers chiffres que, dans l'échantillon étudié, l'alumine se comporte pour la grande partie en base déplaçable.

On constate ensuite une augmentation d'un échantillon à l'autre, dans le nombre des fonctions acides rendues disponibles par action de HCl : 0,5; 0,75; 1; 1,15; 1,3: 1,3. Au numéro 5 il y a un arrêt et on voit sur le graphique à gauche de O que l'origine N, du segment de coefficient angulaire 1, a pour abscisse précisément 5. Donc à partir de ce moment et pour un certain temps HCl n'agit plus. Il est donc naturel que le nombre des fonctions acides libérées ne varie pas. Mais l'augmentation reprend et, par un saut brusque, lorsque commence un nouveau segment à coefficient angulaire plus petit que 1 (0,8), indiquant une nouvelle attaque de l'échantillon. La ligne en traits discontinus fait un coude dont l'abscisse est de 6,4. Le coefficient angulaire du nouveau segment est de 0,8 indiquant que, à partir de ce moment, HCl n'est plus saturé seulement par de l'alumine mais par d'autres bases accusées par la phtaléine et ces bases n'entraînent pas leur support silicique puisque à partir du numéro 6 le nombre des fonctions acides que la baryte peut saturer recommence à croître : 1,5 et 2,2. On ne manquera pas de remarquer que l'accroissement des fonctions acides libérées est bien supérieur à la quantité de bases enlevées par HCl (0,2). Mais on voit sur le graphique qu'à partir d'une certaine concentration $Om_1 = 6$ il y a attaque de l'échantillon par la baryte, comme il a été déjà dit, de telle sorte que la baryte qui disparaît de ce chef s'ajoute à la baryte qui comble les vides déterminés par action de HCl.

On ne peut tirer de loi générale d'une seule détermination, mais il est évident que le feldspath que nous venons d'étudier ne se transformera pas en argile zéolithique par le mécanisme classique (entraînement des bases alcalines et alcalino-terreuses par divers agents et en particulier CO^3H^2) : c'est l'alumine qui sera d'abord entraînée; les vides qu'elle laisse seront ensuite comblés, suivant les circonstances, par différentes bases qui, dans l'argile zéolithique obtenue, constitueront les bases déplaçables avec, peut-être, persistance d'un peu d'alumine, très peu en général, jouant aussi le rôle de base déplaçable. C'est la potasse ainsi fixée, qui sera la potasse dite assimilable de cette argile. La potasse existant primitivement dans le feldspath ne pourra être mobilisée que par des acides de concentration suffisamment forte et ne comptera que dans la potasse dite totale.

On voit combien cette dernière addition au mode opératoire : traitement successif par HCl $n/10$ et $Ba(OH)^2 n/10$ augmente le champ d'application de cette méthode. En particulier, en restant dans le domaine de la chimie agricole, elle permet l'étude des terres calcaires : dans HCl saturé on pourra faire la part de ce qui revient à CO^3Ca et de ce qui revient aux bases déplaçables dont le départ mobilise les fonctions acides mesurées par $Ba(OH)^2 n/10$ fixée.

N. 13. — La potasse benzylique et ses applications. Dosage des halogènes ; par Sébastien SABETAY et Jean BLÉGER.

(8.10.1929.)

Au cours de travaux relatifs à l'action de la potasse sur divers alcools nous avons eu l'occasion de constater la grande solubilité de la potasse dans l'alcool benzylique à froid et à chaud. La potasse benzylique nous a paru du premier coup un excellent agent de saponification et nous avons entrepris des essais d'hydrolyse des amides, des nitriles, des éthers halogénés, etc. Naturellement nous avons pensé à l'hydrolyse des huiles essentielles difficilement saponifiables, mais nous avons dû interrompre nos essais en apprenant l'existence d'un mémoire non extrait par les Chemisches Zentralblatt mais cité par E. Gildemeister dans la troisième édition de son ouvrage « Die ätherischen Oele ». En effet, M. Slack (1) s'est servi pour la saponification de l'essence de lavande de potasse benzylique normale ou demi-normale, laquelle détermina une saponification complète au bout de cinq minutes.

Les solutions très concentrées de potasse benzylique se prêtent d'une façon excellente à la saponification quantitative des dérivés halogénés aliphatiques, hydroaromatiques, et aliphatiques-aromatiques. Nous avons basé sur ce fait un dosage des halogènes, dont le mode opératoire est d'une très grande simplicité.

Déjà la potasse alcoolique et l'éthylate de sodium hydrolysent les composés halogénés cités plus haut. Mais la durée de l'hydrolyse se prolonge quelquefois au point de pouvoir être terminée dans un laps de temps raisonnable. Il va sans dire que les dérivés halogénés dans le noyau ne s'hydrolysent pas avec la même facilité, ceux-ci étant des éthers phénoliques (2). C'est pour ce motif que nous avons renoncé au dosage de ces composés, la durée dépendant trop de la mobilité de l'halogène.

Quand on passe en revue les méthodes proposées pour le dosage des halogènes, on reste surpris de constater l'absence d'une méthode rapide permettant d'effectuer avec un outillage très simplifié des dosages en série. Or, dans la pratique industrielle une telle méthode serait d'une grande utilité, soit qu'on ait à doser journellement la teneur en halogène de telle ou telle préparation, soit qu'on veuille effectuer des essais comparatifs en séries, sur des produits de provenances différentes. La potasse benzylique se prête à merveille à cet emploi, l'alcool benzylique possédant les qualités suivantes : grand pouvoir dissolvant vis-à-vis de la

(1) Slack, *Chemist and Druggist*, 1915, t. 87, p. 673, cité d'après E. Gildemeister, *Die atherischen Oelen*, Leipzig, 1928, Verlag Schimmel & Co.

(2) Voir aussi Favrel et Bucher qui expliquent dans un mémoire paru dans les *Ann. Chim. analyt.*, 1927, t. 9, p. 321-324, le mécanisme du dosage de l'halogène d'après Stepanow. Pour la saponification des éthers-sels à saponification anormale ou difficile, Tassilly, Belot et Descombes, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1846 préconisent l'emploi des alcalis caustiques solides.

potasse et des dérivés organiques, prix modéré (son prix de gros n'est pas plus élevé que celui de l'alcool absolu), point d'ébullition élevé (205°), odeur faible et en tout cas agréable. La saponification des dérivés halogénés aliphatiques et hydroaromatiques s'effectue par chauffage sur un bain de sable, en 30-60 minutes. L'halogénure de potassium qui se dépose quantitativement est amené en solution et titré d'après Volhard. Enfin, et c'est un des principaux avantages, on évite l'emploi du sodium métallique.

On admet généralement que par dissolution de la potasse dans un alcool il se forme un équilibre entre la potasse alcoolique et l'éthylate de potassium. En effet beaucoup de réactions de la potasse alcoolique s'expliquent par la présence d'éthylate de potassium. La formation des alcoolates de potassium par simple mélange des alcools avec la potasse n'a plus rien d'étonnant depuis qu'on a recours à cette méthode pour la préparation des alcoolates alcalins. Ne prépare-t-on pas en grand les alcoolates alcalins des alcools benzylique, butylique, du cyclohexanol, etc., par mélange de l'alcali avec l'alcool et chauffage prolongé (éventuellement dans le vide) afin de mieux chasser l'eau formée (à la rigueur au moyen des azéotropes) (3)?

Nous avons réuni dans un tableau quelques exemples de dérivés halogénés contenant l'halogène de façon assez stable, ne s'enlevant pas quantitativement par chauffage avec le nitrate d'argent alcoolique. Comme on le voit, on a choisi des corps à point d'ébullition élevé, ceux-ci se prêtant très facilement au mode opératoire utilisé (chauffage de 30-60 minutes sur le bain de sable, en présence de potasse benzylique, dans un erlenmeyer en pyrex, muni d'un long tube). Pour les dérivés halogénés à point d'ébullition bas, on devra prendre quelques mesures de précaution (utiliser un long réfrigérant ou travailler sous pression) ce qui complique naturellement le procédé simple de dosage que nous proposons.

Réactifs et matériel nécessaires :

Alcool benzylique exempt d'halogène.
Potasse pour l'analyse exempte d'halogène.
Acide azotique pur exempt d'halogène (D = 1,39).
1 Erlenmeyer en pyrex de 300 cc. muni d'un bouchon en liège que traverse un long tube de verre comme pour l'indice de saponification.

Bain de sable

Mode opératoire:

0,1-0,3 gr. de substance halogénée sont introduits dans un erlenmeyer en pyrex muni d'un bouchon en liège que traverse un long tube. On ajoute 40 cc. d'alcool benzylique et 10 gr. KOH pure et on chauffe à faible ébullition sur un bain de sable 30-60 mi-

(3) Voir B. F. 628.976, G. Deismann, B. F. 653 818, Alex. Wacker, *Ges. f. electrochem. Ind.*, *Chem. Zentr.*, 1929, I 3036; U. S. P. 1.712.830, National Aniline and Chem. Co.

TABLEAU I

Corps	Formules	Po[ids] moléc[ulaire]
α-Monochlorhydrine de la glycérine	$CH^2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$	110
αα-Dichlorhydrine de la glycérine	$CH^2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$	129
Iodure de méthylène	CH^2I^2	268
Iodoforme	CHI^3	393
Hydrate de chloral	$CCl^3\text{-}CH(OH)^2$	165
Acide monochloracétique	$CH^2Cl\text{-}COOH$	9[illegible]
Acide trichloracétique	$CCl^3\text{-}COOH$	163
Diéthylbromoacétate d'éthyle	$(C^2H^5)^2\ CBr\text{-}COO.C^2H^5$	22[illegible]
Iodacétamide	$CH^2I\text{-}CO.NH^2$	185
α-Bromopropionamide	$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CONH^2$	152
Monochloroquinite (1)	$CH^2\ \ CH^2$ $CHCl\langle\ \ \rangle CHOH$ $CH^2\ \ CH^2$	13[illegible]
Dichloroquinite cis (1) Dichloroquinite trans (1)	$CH^2\ \ CH^2$ $CHCl\langle\ \ \rangle CHCl$ $CH^2\ \ CH^2$	15[illegible]
Semicarbazone de la chloro-4-cyclohexanone	$CH^2\ \ CH^2$ $CHCl\langle\ \ \rangle C{=}N\text{-}NH\text{-}CONH^2$ $CH^2\ \ CH^2$	189
α-Bromocamphosulfochlorure	$CH^2\ \ \ CH\ \ \ CHBr$ $CH^3\text{-}\ \text{-}C\text{-}CH^2SO^2Cl$ $CH^2\ \ \ C\ \ \ CO$ CH^3	32[illegible]
Dibromostyrolène	$C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$	26[illegible]
Dichlorostyrolène	$C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CH^2Cl$	17[illegible]
Acétate de la monochloroquinite (1)	$CH^2\ \ CH^2$ $CHCl\langle\ \ \rangle CHOCOCH^3$ $CH^2\ \ CH^2$	176

(1) Nous tenons à remercier MM. L. Palfray et B. Rothstein qui ont pr

RPS ANALYSÉS

ids stance	NO^3Ag n/10		Différence	Halogéne 0/0		Différence
	Calculé	Trouvé		Calculé	Trouvé	
407	30,83	30,80	— 0,03	32,10	32,06	— 0,04
2493	38,65	38,46	— 0,19	54,98	54,72	— 0,26
3913	29,21	29,00	— 0,21	94,73	94,07	— 0,67
3056	23,28	23,35	+ 0,07	96,69	96,98	+ 0,29
174	21,28	21,18	— 0,10	64,32	64,03	— 0,29
3770	39,90	39,97	+ 0,07	37,53	37,60	+ 0,07
959	35,97	35,69	— 0,28	65,10	64,61	— 0,49
2494	11,18	11,22	+ 0,04	35,83	35,93	+ 0,12
1836	26,15	26,24	+ 0,09	68,62	68,86	+ 0,24
1542	29,88	30,04	+ 0,16	52,58	52,86	+ 0,26
3200	23,78	23,94	+ 0,16	26,36	26,53	+ 0,17
2191	28,64	28,66	+ 0,02	46,36	46,39	+ 0,03
379	31,10	31,10	0	46,36	46,39	0
1879	9,91	10,03	+ 0,11	18,71	18,93	+ 0,22
4437	26,93	26,99	+ 0,06	35,01	35,09	+ 0,08
2965	22,46	22,60	+ 0,14	60,57	60,94	+ 0,37
2970	33,94	33,81	— 0,13	40,52	40,37	— 0,15
1282	7,26	7,29	+ 0,03	20,09	20,16	+ 0,07

corps et les ont mis obligeamment à notre disposition.

nutes (4). On laisse un peu refroidir; on ajoute par le long tube 50 cc. d'eau et on chauffe à nouveau jusqu'à ce que tout dépôt solide soit entré en solution (bien regarder le fond de l'erlenmeyer). On ajoute 30 cc. d'alcool ordinaire, 30 cc. NO^3H pur (en refroidissant si c'est nécessaire) et un excès connu de nitrate d'argent alcoolique $n/2$. Dans le cas des dérivés bromés et iodés le nitrate d'argent doit être ajouté avant NO^3H, autrement on trouve des résultats trop faibles. L'excès de nitrate d'argent est titré en retour avec le sulfocyanure, d'après Volhard. Bien entendu on peut sans danger s'écarter assez largement des concentrations que nous indiquons ci-dessus. Ainsi on peut ne pas ajouter d'alcool et augmenter la quantité d'eau. Dans ce dernier cas la couche d'alcool benzylique surnage, ce qui ne nuit pas à la netteté du virage.

(Laboratoire de Recherches de la Parfumerie Houbigant, Paris.)

N° 14. — Sur le dosage des halogènes dans quelques composés cyclaniques. Extension aux dérivés bromés du métaxylénol; par M. L. PALFRAY et Mlle D. SONTAG.

(22.11.1929.)

Il existe de nombreuses méthodes pour le dosage des halogènes dans les composés organiques; certains se recommandant par leur plus grande rigueur, comme celle de Carius spécialement, d'autres par leur plus grande facilité d'emploi, comme celle de Stépanow (1), combinée avec le dosage volumétrique de Volhard (2), d'autres enfin pour leur aptitude au dosage simultané d'un mélange d'halogènes, comme celle de Baubigny et Chavanne (3).

Ayant eu, dans des recherches sur les cyclohexanediols, à doser le chlore et le brome des dérivés correspondants (4) nous avons d'abord eu recours à la méthode de Stépanow qui, comme on sait, consiste à traiter le composé halogéné par le sodium et l'alcool à 98°, l'halogénure alcalin étant ensuite dosé par le sulfocyanure d'ammonium, en présence d'alun de fer ammoniacal comme indicateur.

Nous avons constaté que si cette méthode donne des résultats très convenables dans le cas des dérivés bromés, elle est en défaut pour les composés chlorés correspondants où elle accuse toujours un déficit notable; ce qui correspond d'ailleurs au fait général que dans les halogénures d'alcoyle, le brome est moins fortement fixé que le chlore.

Nous avons pensé tout naturellement que l'on devrait obtenir de meilleurs résultats avec un alcool à point d'ébullition plus élevé,

(4) Au bout d'un certain nombre d'opérations, il faudra s'attendre à ce que l'erlenmeyer s'altère par l'action de la potasse.
Les colorations intermédiaires qui se forment au commencement disparaissent d'habitude à la fin de l'opération.

(1) Stépanow, *D. ch. G.*, 1907, t. **39**, p. 4056.
(2) Volhard, *Ann. der Chem.*, 1878, t. **190**. p. 40.
(3) Baubigny et Chavanne, *C. R.*, 1903. t. **136**, p. 1197; 1904, t. **138**, p. 85.
(4) L. Palfray et Mlle D. Sontag, *Bull. Soc. Chim.*, 1928 [4], t. **43**, p. 924.

ce qui nous a amenés à remplacer l'alcool éthylique par l'alcool *butylique*.

Nos prévisions se sont trouvées réalisées, au moins partiellement. Ayant traité de cette façon les dérivés dichlorés 1.4 et 1.3 du cyclohexane, nous avons constaté que si les dérivés *trans* étaient ainsi correctement dosés, en revanche les dérivés *cis* donnaient des résultats toujours déficitaires.

Sur les entrefaites nous eûmes connaissance d'une note de Favrel et Bucher (5) relative à l'emploi de l'alcool *amylique* dans la méthode de Stépanow. Cet alcool, ayant un point d'ébullition plus élevé d'environ 13° que l'alcool butylique, nous avons immédiatement appliqué, à nos composés, la technique de Favrel et Bucher. Les résultats ne diffèrent pas sensiblement de ceux que donne le butanol : ils sont encore déficitaires pour les dérivés *cis*. Tout au plus peut-on dire que la différence est légèrement atténuée. Par ailleurs le butanol présente des avantages certains que nous dirons par la suite.

Pour réaliser une température de réduction plus élevée encore et, par là, plus énergique, nous avons encore essayé d'utiliser la *glycérine*. Mais alors le sodium, projeté dans le liquide, s'enflamme aussitôt, la masse charbonne considérablement : C'est un moyen inutilisable.

Enfin pour assurer une désagrégation complète de la substance halogénée, nous avons eu alors recours à la méthode de Baubigny et Chavanne. On sait qu'elle consiste à détruire la substance par un mélange sulfochromique; le chlore et le brome se dégagent à l'état gazeux et sont absorbés par un mélange de soude et de sulfite de sodium.

Baubigny et Chavanne se bornent à dire que le chlore et le brome étant absorbés par la solution sulfitique, on les dose « dans le liquide acidifié à l'acide nitrique selon les modes usuels, par voie volumétrique ou par le procédé gravimétrique ».

Certains auteurs : Weyl, *Les méthodes de la Chimie organique*, trad. Cornubert, IIe éd., I, p. 62; Dunod. Paris ; H. Meyer, *Analyse et détermination de la constitution des composés organiques*, 1re éd. franç., I, p. 269, Albin Michel, Paris, expliquent et détaillent « Le mélange de soude et sulfite alcalin qui a absorbé l'halogène doit être fortement acidulé par NO^3H, puis chauffé jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de SO^2 et additionné alors de NO^3Ag ». Le procédé est admissible dans le cas du chlore. Appliqué tel quel, il est tout à fait défectueux en ce qui concerne le brome. L'acide nitrique, en effet, oxyde BrH, il y a formation de vapeurs visibles de brome. d'où perte inévitable de cet élément. Ainsi dans un cas nous avons trouvé 7,79 0/0 seulement de brome au lieu de 66,11. En chauffant assez longtemps, on arrive ainsi à perdre tout le brome. Cette remarque pourrait trouver son application au dosage de Cl en présence de Br. Mais autrement c'est un inconvénient majeur.

Il est d'ailleurs très facile d'éviter cet inconvénient, il n'y a qu'à

(5) Favrel et Bucher, *Ann Chim. anal.*, 1927, t. 9, p. 321.

Composés chlorés.

Substance	Formules	Poids de substance	NO^3Ag *n*/10		Cl 0/0		Observations
			Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	
I. — Sodium et éthanol (Stépanow)							
Dichloro-1–4-cyclohexane *cis*	HCCl CH^2 CH^2 CH^2 CH^2 HCCl	0,1239	13,48	16,30	38,62	46,40	
		0,1383	16,36	18,07	41,99	»	
		0,1054	12,35	13,77	41,59	»	
— — *trans*.....	HCCl CH^2 CH^2 CH^2 CH^2 ClCH	0,1218	10,86	15,92	31,65	»	Chauffage 2 h.
		0,1068	9,68	13,96	32,17	»	— 1 h. 30
II. — Sodium et butanol-1 (E = 117°).							
Dichloro-1-4 *cis*	....	0,0993	12,10	12,98	43,25	46,40	
		0,1061	13,05	13,86	43,66	»	
		0,1242	15,14	16,23	43,59	»	
		0,1065	13,30	13,92	44,34	»	
— *trans*.................	....	0,2011	26,31	25,28	46,11	»	

Substance	Formules	Poids de substance	NO^3Ag n/10 Trouvé	NO^3Ag n/10 Calculé	Cl 0/0 Trouvé	Cl 0/0 Calculé	Observations
II. — Sodium et butanol-1 (E = 117°) (*suite*).							
Dichloro-1-3 *cis*	H C Cl H C Cl	0,1569	18,39	20,50	41,60	„	
		0,1313	15,65	17,15	42,31	„	
Dichloro *trans*.....................	H C Cl H C H	0,1141	14,93	14,91	46,45	„	
III. — Sodium et alcool amylique (E = 128 — 132°) (Favrel et Bucher)							
Dichloro-1-4-cyclohexanol *cis*	....	0,0529	6,40	6,91	42,94	46,40	
		0,1065	13,30	13,92	44,33	„	Chauffage 1 h. 1/2
		0,1036	12,80	13,54	43,86	„	— 1 h. 3/4
		0,1203	14,55	15,72	42,93	„	— 2 h.
Dichloro *trans*.....................	....	0,1044	13,47	13,61	45,80	„	
IV. — Méthode de Baubigny et Chavanne.							
Dichloro *cis*.....................	....	0,0792	10,30	10,35	46,19	46,40	
— *trans*.....................	....	0,1290	16,81	19,86	46,26	„	
V. — Méthode à l'arsénite alcalin.							
Dichloro *cis*.....................	....	0,1025	12,51	13,39	43,32	46,40	
— *trans*.....................	....	0,1100	13,90	14,37	44,85	«	
		0,1267	15,40	16,56	43,14	„	
		0,1089	14,20	14,23	46,29	„	

Composés bromés.

Substance	Formules	Poids de substance	NO^3Ag n/10		Br 0/0		Observations
			Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	
I. — Sodium et éthanol (Stepanow).							
Dibromo-1.4 cyclohexane *cis*........	H-C-Br (cycle) H-C-Br	0,1640	13,47	13,56	65,70	66,41	
— — *trans*.....	H-C-Br (cycle) Br-C-H	0,1467	12,09	12,12	65,93	»	
II. — Sodium et butanol.							
Dibromo-1.4 *cis*....................	H-C-Br (cycle) H-C-Br	0,1213	10,00	10,02	65,95	»	
— *trans* F. = 112°........	H-C-Br (cycle) Br-C-H	0,1126	9,25	9,30	65,71	»	

Substance	Formules	Poids de substance	NO^3Ag n/10 Trouvé	NO^3Ag n/10 Calculé	Br 0/0 Trouvé	Br 0/0 Calculé	Observations
II. — Sodium et butanol (*suite*).							
Dibromo F. = 48°		0,1766	6,51	6,87	29,49	31,12	
Propanoate de monobromo-*m*-xylényle E_{15} = 151°-151°,5	CH^3, Br, CH^3, O-$COCH^2$-CH^3	0,2112	7,97	8,21	30,18	»	
Acide monobromo-*m*-xylène oxy-éthanoïque F. = 153°,5	CH^3, Br, CH^3, O-CH^2-COOH	0,2076	7,52	8,01	28,97	30,88	
Monobromo-*m*-xylène oxy-éthanoate d'éthyle F. = 34°	CH^3, Br, CH^3, O-CH^2-$COOC^2H^5$	0,2693	9,35	9,38	27,77	27,87	
Benzoate de monobromo-*m*-xylène F. = 55°	CH^3, Br, CH^3, O-CO-C^6H^5	0,2540	7,80	8,32	24,56	26,22	

Substance	Formules	Poids de substance	NO^3Ag *n*/10 Trouvé	NO^3Ag *n*/10 Calculé	Br 0/0 Trouvé	Br 0/0 Calculé	Observations
III. — Sodium et alcool amylique (Favrel et Bucher).							
Propanoate de monobromo-*m*-xylène E_{14} = 151°-151°,5	Cycle benzénique : CH^3, CH^3, Br, $O-CO-CH^2-CH^3$	0,2217	8,36	8,62	30,16	31,12	
IV. — Méthode de Baubigny et Chavanne (8).							
Dibromo F. = 48°	....	0,1078	1,05	8,90	7,79	66,11	
Monobromo-*m*-xylène-oxy-éthanoate d'éthyle	Cycle benzénique : CH^3, CH^3, Br, $O-CH^2-COOC^2H^5$	0,1956	1,10	6,81	4,49	27,87	
Propanoate de monobromo-*m*-xylényle	Cycle benzénique : CH^3, CH^3, Br, $O-COCH^2-CH^3$	0,2331	8,12	9,38	27,86	31,12	**Chauffage 2 h. sans SO^3Na^2**

(8) En présence de ces résultats déficitaires, on a repris un corps analysé par les auteurs : le bromo-camphre. On a eu soin de mettre NO^3Ag avant d'acidulier par NO^3H. Dans ce cas, les résultats ont été tout à fait corrects : Poids subst. 0gr,2056, NO^3Ag *n*/10 : 8,88 ; Br 0/0 : tr. 34,55. Calc. pour $C^{10}H^{15}OBr$: 34,63.

Substance	Formules	Poids de substance	NO^3Ag n/10 Trouvé	NO^3Ag n/10 Calculé	Br 0/0 Trouvé	Br 0/0 Calculé	Observations

V. — Méthode à l'arsénite.

Substance	Formules	Poids de substance	NO^3Ag n/10 Trouvé	NO^3Ag n/10 Calculé	Br 0/0 Trouvé	Br 0/0 Calculé	Observations
Dibromo-cyclohexane F. = 48°......	....	0,1853	15,26	15,31	65,88	66,11	
Benzoate de bromo-4-cyclohexyle....	CHBr / O–COC^6H^5	0,2084	7,35	7,36	28,21	28,26	
Acide mono-bromo-*m*-xylène-oxy-acétique........................	CH^3 / Br / CH^3 / O–CH^2–COOH	0,1647	6,30	6,35	30,60	30,88	La désagrégation terminée, on a d'abord ajouté NO^3Ag, puis, acidulé par NO^3H.
Propanoate de mono-bromo-*m*-xylényle........................	CH^3 / Br / CH^3 / O–$COCH^2$–CH^3	0,2105	8,16	8,19	31,01	31,12	
Benzoate de mono-bromo-*m*-xylényle.	CH^3 / Br / CH^4 / O–COC^6H^5	0,2834	9,29	9,29	26,22	26,22	

ajouter NO^3Ag *avant* NO^3H et alors les résultats sont corrects (6).

Cependant, nous avons cherché à tourner autrement la difficulté soit en mettant en œuvre un autre oxydant que NO^3H, soit en remplaçant la solution alcaline de sulfite par un autre fixateur de brome qu'on n'aurait pas besoin d'oxyder et qui n'agirait ni sur le sulfocyanure ni sur l'alun de fer ammoniacal. Ni H^2O^2, ni MnO^4K ne nous ont donné de bons résultats. Nous nous sommes arrêtés finalement à l'emploi d'une solution alcaline (10 cc. de lessive de soude à 15 0/0 + 20 cc. d'une solution d'arsénite à 3 0/0 environ) d'arsénite de sodium, qui nous a donné toute satisfaction.

La désagrégation est conduite suivant la technique de Baubigny et Chavanne, puis l'halogène est précipité de la solution arsenicale par un excès de NO^3Ag $n/10$; on acidule fortement par NO^3H et titre l'excès de NO^3Ag par le sulfocyanure d'ammonium. Cette manière d'opérer est aussi exacte et bien plus rapide.

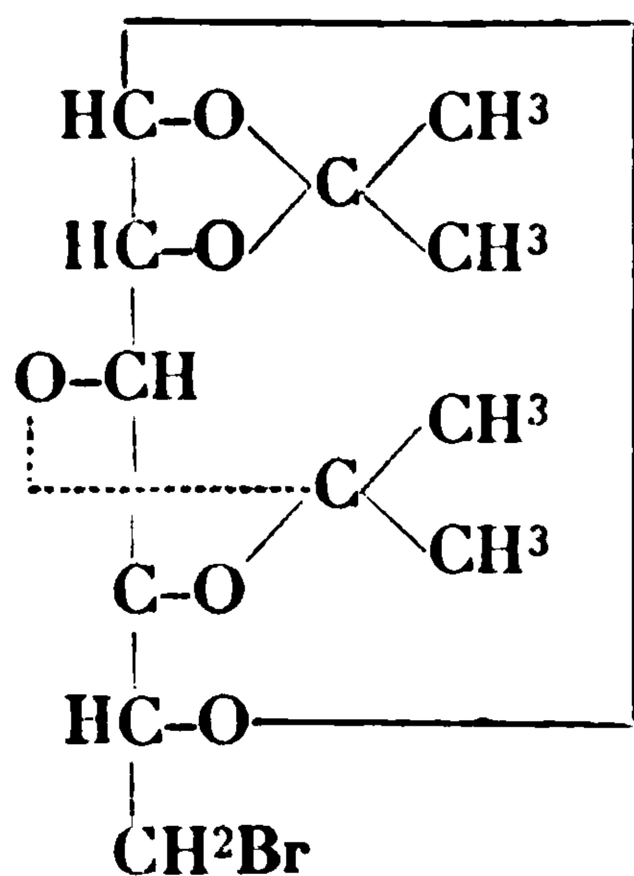
* * *

Ayant eu, par ailleurs, à doser le brome dans divers dérivés du monobromométaxylénol (7), nous avons constaté que là encore la méthode de Stepanow pouvait se trouver en défaut, dans certains cas. Nous avons donc été amenés à traiter ces dérivés par la méthode à l'arsénite ci-dessus décrite. Il a paru utile de rapprocher ces expériences des précédentes.

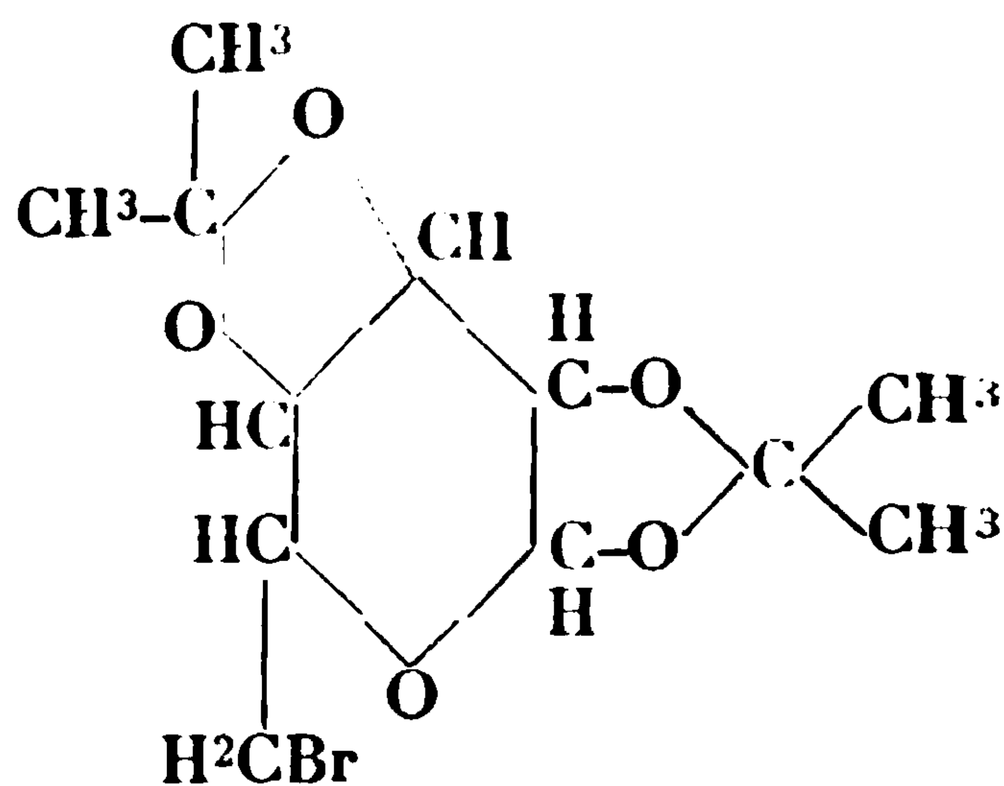
On trouvera dans un tableau d'ensemble quelques-uns des résultats ainsi obtenus.

Conclusions.

1° Dans la mise en œuvre des méthodes de dosage il faut tenir grand compte de la stabilité plus ou moins grande de l'halogène dans la molécule. Nous avons constaté qu'il est particulièrement difficile à arracher dans certains corps cyclaniques. A l'appui des exemples que nous avons donnés, nous en ajouterons un qui nous semble pouvoir en être rapproché. C'est un dérivé bromé du diacétone-glucose auquel Freudenberg, Tœpffer et Andersen (*D. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 1750) attribuent la formule pyranique :



ou



(6) Cette précaution est bien indiquée dans le « Manuel de Travaux pratiques de chimie organique » de Freundler et Marquis, Paris, 1908, p. 107. Mais l'édition étant épuisée nous n'avions pas eu connaissance du texte.

(7) L. Palfray et Th. Duboc, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 1479.

et dont le brome est très fortement fixé « ... das Brom haftest sehr fest ». Mais il ne disent pas par quelle méthode ils ont effectué le dosage.

2° Dans les cas où la méthode de Stepanow est impuissante, on peut presque toujours la rendre utilisable en prenant un alcool à point d'ébullition plus élevé. Les alcools butylique et amylique sont particulièrement recommandables, le second surtout qui bout plus haut. Cependant Favrel et Bucher séparent, avant le titrage, l'alcool de la partie aqueuse qui contient l'halogénure de sodium, il faut donc laver deux fois, décanter, etc. Avec l'alcool butylique nous faisons, sans inconvénient, le titrage sur la liqueur telle quelle, et si, comme il arrive souvent, la liqueur s'est colorée au cours de la réduction, la coloration reste dans l'alcool; la solution aqueuse est incolore et le virage se distingue très bien. Nous avons d'ailleurs vu ultérieurement que si l'on introduit le sodium par portions suffisamment petites on évite presque toujours cette coloration. L'utilisation du butanol offre encore d'autres avantages, qui ne sont pas négligeables : il est moins cher, il n'a point l'odeur désagréable des fusels, enfin l'attaque du sodium y est bien plus rapide que dans l'alcool amylique, ce qui représente une économie de temps sensible.

3° Dans la méthode de Baubigny et Chavanne on ne doit jamais, au moins s'il s'agit du brome, ajouter l'acide nitrique avant le nitrate d'argent. Cette précaution prise et si l'on chasse complètement SO^2, la méthode marche très bien dans le cas du brome. Si on laisse SO^2 en quantité même minime il détermine une décoloration du sulfocyanure de l'alun de fer ammoniacal. Nous avons essayé de l'oxyder par des voies diverses. Mais avec MnO^4K on est gêné par une action secondaire sur le sulfocyanure, avec H^2O^2 on produit une coloration parasite de l'alun de fer ammoniacal (9).

Nous continuons d'ailleurs dans cette voie par l'essai de quelques autres réducteurs applicables à cette réaction. Les résultats seront publiés par la suite.

Pour le moment nous avons pu supprimer complètement l'emploi du sulfite alcalin en le remplaçant par l'arsénite de sodium.

Dans le cas du chlore cependant nous avons eu souvent un déficit que nous signalons ici sans avoir eu le temps d'en approfondir la cause. Au cours de la désagrégation on voit souvent se former des vapeurs brun foncé qui montent dans le col. Si elles passent vers les absorbeurs on est sûr de voir s'abaisser le taux de chlore trouvé quel que soit le fixateur d'halogène employé. Nous avons souvent éprouvé cette cause d'erreur dans le dosage des dichlorocyclohexanes.

(Laboratoire de chimie organique
de l'Institut catholique de Paris.)

(9) Dans un récent mémoire (*Bull. Soc. Chim.*, 1927 [4], t. **41**, p. 1403), M. E. Kahane a signalé un certain nombre de corps qui agissent ainsi sur le sulfocyanure et l'alun de fer ammoniacal et sont autant de causes d'erreur dans l'application de Volhard. Le lecteur pourra utilement s'y reporter.

N° 15. — Un réactif très sensible de l'ion molybdate; par E. MONTIGNIE.

(2.12.1929.)

Une solution aqueuse saturée de phénylhydrazine additionnée de quelques gouttes d'un acide minéral donne à chaud en présence d'un molybdate alcalin une coloration rouge sang si la solution est assez concentrée ou une coloration rose si la solution est très étendue.

Pour opérer, on prépare extemporanément le réactif suivant :

Phénylhydrazine	3
SO^4H^2 concentré	3
H^2O	65

La limite de sensibilité pour le molybdate d'ammonium est de 25×10^{-6}. Pour cette teneur en molybdate, on obtient encore une coloration rose.

La réaction est particulière aux molybdates. Les iodates donnent dans les mêmes conditions une séparation d'iode, les persulfates une faible coloration jaune, les permanganates sont décolorés, les vanadates donnent une coloration verte, les perchlorates, perborates, tungstates ne donnent rien.

Si on opère sans acide, on obtient non plus une coloration rose mais un précipité rouge brun qui est une matière colorante teignant la laine en brun.

On procède de la façon suivante :

On dissout, par exemple, 1 gr. de molybdate d'ammonium dans 100 cc. d'eau, on fait bouillir et ajoute brusquement 50 cc. d'une solution de phénylhydrazine à 2 0/0. Après 10 minutes d'ébullition, on ajoute du chlorure de sodium pour relarguer le colorant, on filtre, lave à l'eau chaude le ppté rouge brun obtenu et l'on sèche à l'étuve.

Calciné, il laisse un résidu jaune de trioxyde de molybdène.

L'analyse donne pour teneur en molybdène :

Matière, 0,1482 et 0,1734 ; MoO^3 obtenu, 0,0787 et 0,0924 ; Mo 0/0, 35,4 et 35,5.

Sous l'influence de l'agent oxydant, qu'est le molybdate d'ammonium, la phénylhydrazine est convertie en sel de diazonium qui réagit sur l'excès de phénylhydrazine et de molybdate en donnant un azoïque rouge brun.

Si l'on inverse la réaction, on obtient un moyen pratique de déceler des traces d'hydrazine dans une solution.

A une solution concentrée de molybdate d'ammonium acidifiée par SO^4H^2 ajoutons une solution aqueuse très diluée de phénylhydrazine, en chauffant nous obtenons une belle coloration bleue due à l'oxyde de molybdène.

1 goutte de phénylhydrazine pure pour 2 litres d'eau, 5 cc. de cette solution donnent encore la réaction indiquée. La limite de sensibilité est 6×10^{-5}.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 DÉCEMBRE 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. SUTRA, Bjarne SAMDAHL, Ovidiu POPESCU, Elemér FORBAT, François CANAC, André BLONDÉ, SAINT-MAXENT, ADITTI.

Sont proposés pour être membres titulaires :

MM. Guy JANSSENS, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences et Raymond LAUTIÉ, licencié ès sciences ;

présentés par MM. GODCHOT et CARRIÈRE.

M. André LALAUZE, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste attaché an service des mines de l'A. O. F., présenté par MM. GODCHOT et RAYNAUD.

LA SOCIÉTÉ NORMANDE DES PRODUITS CHIMIQUES, à Saint-Fons; M. ARTO, Mlle BALAS, MM. BARRÈRE, BEUNECHE, BLUDOW, BREST, BRODIN, BURKHART, CABAUD, CHAMPNEUF, CHAPUIS, CHAVAN, CHEFTEL, COLLAUD, COUDEREAU, CUENOT, DIENGER, DUBOIS Louis, DUNAND, DUREUTH, FROMENT, GILSON, GOIN, GOYARD, HURLIMANN, JALADE, JAUBERT, JULLIEN J., LECOINTRE, LIBERMANN, LINDENNAIER, LOGOZ, MARLIN, MERCIER, METRAL C., NICOLAS, PIEN, RABAIN, Mlle REYNAUD, M. SPIEGELBERG, Mlle VALIA, MM. VIALLON, VINARD, VOLLA, WETZELMEYER, WILD, chimistes aux Usines de la Société Rhône-Poulenc ;

présentés par MM. GRILLET et POULENC.

MM. Pierre ARTUS, 13, rue Gazan, à Paris (14e); Charles CAGNION, 64, rue Garibaldi, à Saint-Maur; Pierre JAUJAY, 2, rue Versigny, à Paris (18e); Alexandre ROUGIER, 71, rue Cardinal-Lemoine, à Paris (5e); Robert THIOLLET, 8, rue Lejemptel, à Vincennes ; chimistes à la Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis; présentés par MM. THESMAR et WAHL.

Un pli cacheté (nº 523) a été déposé par M. CAMPARDON à la date du 17 décembre 1929.

Deux plis cachetés ont été déposés, par M. René SORNET à la date du 18 décembre 1929.

M. le Président informe la Société que M. LE BEL a donné une somme de dix mille francs destinée à constituer un prix pour

l'Etude de la transformation de l'azote de l'air en ammoniaque par les algues ou les microbes vivant dans l'eau.

M. le Président a reçu de la *Society of Chemical Industry, section de Montréal*, « l'expression de la sympathie qu'éprouvent ses membres à l'occasion de la mort de M. le professeur Moureu », ainsi que le texte suivant extrait des procès-verbaux des séances de cette Société : « Lors de la réunion mensuelle de la Society of Chemical Industries, section de Montréal, tenue en cette ville le 20 novembre 1929, la mort de M. le professeur Moureu fut profondément regrettée et les sentiments des membres furent exprimés par le D[r] H. E. Hibbert, de l'Université Mac Gill, un ami du défunt, en ces termes : Au nom des membres présents, je désire exprimer à la Société chimique de France nos plus profondes sympathies à l'occasion de la mort de M. Moureu, chimiste des plus illustres. »

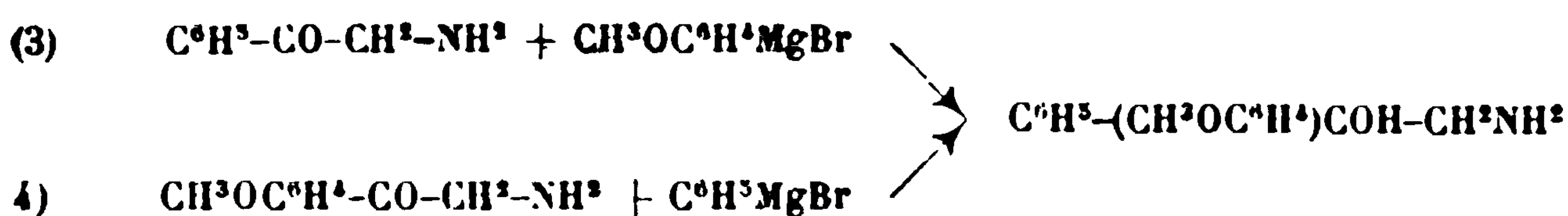
Sur quelques paires de stéréoisomères dans la série des amino-alcools tertiaires de formule générale $Ar(Ar')COH-CH-(NH^2)CH^3$. — Obtention à volonté de l'un ou l'autre isomère.

Mlle J. Lévy, au nom de MM. Tiffeneau, E. Ditz et au sien, expose les résultats que leur a fourni l'étude des amino-alcools stéréoisomères de formule générale $Ar(Ar')COH-CH(NH^2)CH^3$. Il a été possible d'obtenir exclusivement l'un ou l'autre des stéréoisomères à condition de faire varier l'ordre d'introduction des radicaux Ar et Ar' dans les réactions génératrices de ces amino-alcools formulées ci-après (1 et 2).


(1) $Ar-CO-CH(NH^2)CH^3 + Ar'MgBr \rightarrow Ar(Ar')COH-CH(NH^2)CH^3$


(2) $Ar'-CO-CH(NH^2)CH^3 + ArMgBr \rightarrow Ar'(Ar)COH-CH(NH^2)CH^3$

On a pu obtenir les deux paires de stéréoisomères suivants : l'anisylphényl-1.1-propanol-1-amine-2. Isomère α, F. 78-79° ; isomère β, F. 74-75° : le tolylphényl-1.1-propanol-i-amine-2. Isomère α, F. 66° ; isomère β, F. 95°. Le rôle capital joué dans cette réaction dissymétrique type par le carbone asymétrique voisin de la fonction cétonique, déjà signalé dans le groupe des α-glycols secondaires tertiaires R-CHOH-COH(R')R'' et dans celui des alcools tertiaires R(R')CH-COH(R'')R'' a été de nouveau mis en évidence dans la série des amino-1-alcools tertiaires présentement étudiés ; en effet l'anisyl-1-phényl-1-éthanol-1-amine-2 obtenue au moyen des deux réactions 3 et 4 est un corps unique, un racémique, F. à 109-110°.


(3) $C^6H^5-CO-CH^2-NH^2 + CH^3OC^6H^4MgBr$

(4) $CH^3OC^6H^4-CO-CH^2-NH^2 + C^6H^5MgBr$

$\rightarrow C^6H^5-(CH^3OC^6H^4)COH-CH^2NH^2$

Il reste encore à établir si une telle réaction dissymétrique est encore possible lorsque le carbone asymétrique se trouve séparé de la fonction cétone par un ou plusieurs atomes de carbone non asymétrique.

Il y a tout lieu de penser que par son caractère très général une telle réaction pourra, dans certains cas, fournir des renseignements sur l'existence d'une configuration dissymétrique, qu'elle soit due ou non à la présence d'un atome asymétrique.

Sur quelques dérivés 1.2.4 du triazol.

M. H. Mazourewitch, de Kieff, a envoyé un manuscrit, suite de ses précédents travaux, dans lequel sont exposés de nouveaux faits qui éclairent mieux la structure des substances obtenues par l'action des amines aromatiques sur l'hydrazino-dicarbo-thio-amide et ses dérivés. Au cours de cette recherche, a été obtenu le *m-tolyl-3-imino-thio-urazol* F. 263-264°.

En outre, sont analysées : la réaction entre la xylidine et la mono-phényl-hydrazo-dicarbo-thioamide, dans laquelle a été obtenu le *xylyl-3-imino-thio-urazol* F. 203-204; et la réaction entre l'aniline et la mono-o-tolylhydrazo-dicarbo-thio-amide qui donne le *phényl-4-imino-thio-urazol* F. 258-260°.

Séance du vendredi 10 Janvier 1930.

Présidence de M. Delépine, *président.*

Assemblée générale.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Guy Janssens, Raymond Lautier, André Lalauze, Arto, Barrère, Beuneche, Bludow, Brest, Brodin, Burkart, Cabant, Champoneuf, Chapuis, Chavan, Cheftel, Colland, Coudereau, Cuenot, Dienger, Louis Dubois, Dunand, Dureuth, Froment, Gilson, Goin, Goyard, Hurlimann, Jalade, Jaubert, Jullien, Lecointre, Liebermann, Lindennaier, Logoz, Marlin, Mercier, Metral, Nicolas, Pien, Rabain, Spielberger, Viallon, Vinard, Volla, Welzelmeyer, Wild, Mlles Balas, Reynaud, Valia, La Société Normande de produits chimiques; MM. Pierre Artus, Charles Cagnion, Pierre Jaujay, Alexandre Rougier, Robert Thiollet.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. l'abbé Alfred Leman, licencié ès sciences physiques, 24, rue Cassette, à Paris 6e, présenté par MM. L. Palfray et B. Rothstein.

M. Paul Weill, préparateur à la Faculté de Médecine, 127, avenue d'Orléans, à Paris, présenté par M. M. Tiffeneau et Mlle J. Lévy.

M. Joseph Sivadjan, assistant au Laboratoire de Chimie théra-

peutique de l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot, à Paris 15e, présenté par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

M. Félix FRANÇOIS, chef des travaux de Chimie générale à la Faculté des Sciences, 11, rue d'Artois, à Lille, présenté par MM. PÉLABON et PARISELLE.

M. Louis CLÉMENT, ingénieur-chimiste, industriel, 15, rue de Baudreuil, à Meudon (S.-et-O.), présenté par MM. MATIGNON et MARQUIS.

Élections.

MM. COPAUX et FLEURENT sont nommés vice-présidents pour 3 ans.

MM. DELANGE, DUFRAISSE, JOLIBOIS, KLING, PALFRAY, sont nommés membres du Conseil résidants, pour 3 ans.

MM. BATTEGAY, BERT, CHAUDRON, COURTOT, CLARENS, FLORENCE, sont nommés membres du Conseil non résidants, pour 3 ans.

Oxydation permanganique du trithiotriméthylène.

M. DELÉPINE expose qu'en collaboration avec M. HUSSON, il a étudié l'oxydation du trithiotriméthylène par le permanganate de potassium, en l'absence d'acide sulfurique. On sait qu'en présence de cet acide, Baumann obtint les disulfone et trisulfone $C^3H^6S^3O^4$ et $C^3H^6S^3O^6$. Avec le permanganate seul, on arrive aux sels ; $SO^2(CH^2.SO^3K)^2$, $S(CH^2.SO^3K)^2$, $CH^2(SO^3K)^2$, SO^4K^2 et CO^3K^2 ; le milieu devient alcalin. Des deux premiers sels, inconnus jusqu'ici, on passe aux acides par l'action de l'acide perchlorique ; avec les acides, on peut, par des neutralisations appropriées, passer aux sels de métaux, tels que sodium, lithium, magnésium, zinc, argent, plomb, cuivre, etc.

Le sel en S oxydé par le permanganate donne le sel en SO^2 : oxydé par l'eau oxygénée, il engendre le sel $SO(CH^2.SO^3K)^2$.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1929.

Présidence de M. ASTRUC, *président*.

Renouvellement du bureau pour 1930.

MM. DURAND .... *Président.*
CRISTOL .... 1er *Vice-Président.*
MOUSSERON.... 2e *Vice-Président.*
RAYNAUD...... *Sécrétaire.*

MM. Godchot et A. Raynaud ont eu l'occasion d'analyser certains produits provenant de sondages effectués dans le département de l'Hérault (région de Rabieux) en vue de la recherche du pétrole.

Ces sondages, faits sous la direction de M. le prof. Blayac sont subventionnés par l'Office National des combustibles liquides.

Les produits examinés comprenaient :

1° Des roches, extraites des terrains traversés (carottes);

2° De l'eau, jaillissant à la surface, lorsque le forage a atteint 334 mètres;

3° Des gaz, bouillonnant dans le liquide.

1° *Roches*. — Ces fragments de roches dolomitiques, extraits à une profondeur de 338 m., présentent en certains points des imprégnations d'un noir brillant. Pulvérisées et épuisées au Soxhlet par le benzène à l'ébullition, ce dissolvant s'empare de traces de bitume. La partie noirâtre peut donc être considérée comme un produit bitumineux, plus ou moins oxydé.

2° *L'eau* provenant des profondeurs et prélevée à la surface donne à l'analyse les résultats suivants :

	gr.	
Résidu sec (à 100°)	6,51	par litre
— (au rouge sombre)	6,44	—
Alcalinité (en CO^3Na^2)	2,07	—
Silice (SiO^2)	0,010	—
Fer et alumine ($Fe^2O^3 + Al^2O^3$)	0,008	—
Chaux (CaO)	0,005	—
Magnésie (MgO)	0,016	—
Potasse (K^2O)	traces	
Soude (Na^2O)	3,56	par litre
Chlore (Cl)	2,72	—
Anhydr. carbonique (CO^2)	0,80	—
Sulfates (SO^3)	traces	
Brôme	traces (?)	
Matiéres organiques (en O consommé)	0,007	par litre

D'après cette composition, cette eau doit être considérée comme une eau alcaline, chlorurée et carbonatée sodique, contenant essentiellement :

	gr.	
Chlorure de sodium (NaCl)	4,5	par litre
Carbonate de soude	1,90	—

3° *Gaz naturel*. — Il s'agit d'un gaz combustible, constitué principalement par du méthane. Les analyses de 2 échantillons prélevés à 15 jours d'intervalle, à 2 forages situés à 35 m. l'un de l autre, ont donné les résultats suivants :

	1er échant. 0/0	2e échant 0/0.
Méthane	91.7	90,4
Anhydride carbonique	3,1	4,6
Carbures non saturés	0,8	
Oxygène	1,0	0,7
Azote	3,2	4,3

On peut rapprocher cette composition de celle des gaz naturels de Vaux (Ain).

La présence de l'eau salée coïncidant avec celle des gaz combustibles peut être considérée comme un indice favorable, permettent de pousser plus avant le forage en vue de la recherche de pétrole. D'autant plus que cette région n'est pas éloignée des gisements pétrolifères de Gabian. Aussi M. le prof. Blayac, d'accord avec le Service des Mines et l'Office des Combustibles liquides se propose de forer plus profondément et de poursuivre ces recherches.

MM. E. Derrien et P. Cristol apportent une *contribution à l'étude de la zincoporphyrinurie*. E. Derrien et Ch. Benoit étudiant les urines d'un cas de porphyrie aiguë (*Bull. Soc. chim. de France*, 1928, t. **43**, p. 522 et *Archiv. de la Soc. des Sciences médicales et biologiques de Montpellier et du Languedoc méditerranéen*, 1929, p. 456), ont signalé qu'elles étaient caractérisées par leur richesse relative en uroporphyrine et en uroporphyrine zincique et se demandaient si l'élimination du zinc ne créerait pas un état de zincopénie qui serait un des facteurs de gravité dans ces affections. E. Derrien avait observé en 1918-1919 un cas antérieur de porphyrie aiguë où l'étude spectroscopique de l'urine y révélait un spectre de porphyrine métallique. Dans le dessein d'étudier ce métal il avait conservé plusieurs séries d'urines de 24 heures postérieures à la première crise observée et des urines de la seconde crise qui fut mortelle. P. Cristol utilisant la méthode de G. Bertrand trouva pour les urines pâles d'entre-crises des quantités de zinc exprimées en milligrammes pour trois jours de 1,66; 3,39; 3,06 ; 2,23, et 3,97 et pour les urines de la seconde crise des quantités de zinc de 11, 22 ; 7,77 et 18,40 milligrammes pour trois jours.

Cela vient à l'appui de l'existence dans les porphyries aiguës de crises de porphyrinurie entraînant de la zincurie.

MM. E. Derrien et Ch. Benoit exposent de nouveaux faits *sur la présence de porphyrines au niveau de certaines larves de vers parasites des vertébrés.*

E. Derrien avait signalé la présence de porphyrines au nivean des cysticerques de la ladrerie du porc. (*C. R.*, t. **184**, p. 180.)

E. Derrien et Ch. Benoit ont trouvé dans le *Coenurus sérialis* du lapin de la protoporphyrine et de la coproporphyrine.

Les cysticerques de *Toenia serrata* ont parfois chez le lapin une fluorescence rosée qui dans un cas (grappe importante de cysticerques péritonéaux de la région stomacale) n'a permis d'obtenir spectroscopiquement que l'impression qu'il s'agissait plutôt d'un dérivé de la chlorophylle.

Recherches sur l'acidité volatiles des vins.

M. Jaulmes fait la communication suivante :

Les différentes techniques proposées pour le dosage de l'acidité volatile ne donnent pas toujours des résultats concordants. L'acide lactique, faiblement entraînable, semble être la principale cause

d'erreur, surtout dans la méthode de *Roos et Mestrezat*. Il faut donc pouvoir séparer l'acide acétique de l'acide lactique en solution étendue.

A. — Les travaux de *Duclaux*, *Muller*, *Naumann et Müller*, *Stein*, *Reily* et *Hickinbottam*, etc., ont montré qu'en solutions étendues le rapport suivant est constant :

$$\frac{\text{Concentration de l'acide dans la vapeur}}{\text{Concentration de l'acide dans le liquide}} = K$$

concentrations exprimées en poids d'acide dans 1 gr. de mélange.

K détermine, en dehors de toutes conditions autres que la température, la volatilité de l'acide avec la vapeur d'eau.

Comme dans toute distillation, une certaine quantité de vapeur se condense sur les parois de l'appareil, nous appellerons K′ le rapport entre la concentration de l'acide dans la vapeur résiduelle et dans le liquide.

On peut donc calculer le poids y d'acide distillé avec x p 0/0 de mélange aqueux à partir de p gr. de solution contenant a gr. d'acide $J = a\left[1 - \left(\frac{p-x}{p}\right)^{K'}\right]$ (bonne concordance avec les rapports expérimentaux de Duclaux).

Dans le cas de la distillation à volume constant, on a : $J = a\left(1 - e^{-\frac{K'}{p}x}\right)$.

On ne peut avoir $J = a$, mais pour ne négliger que la fraction f de la quantité d'acide mise en œuvre, il faut recevoir $x = \frac{p}{K'}, \frac{1}{M} \log \frac{1}{f}$

B. — Il suffit de connaître K′ et ses variations :

1° *En fonction de la condensation.*

Si on condense la fraction t de la vapeur émise, le coefficient K′ est relié à K et à t par la relation $K' = K^2 \frac{1}{K + (1 - K)t}$.

Cette relation est valable pour les colonnes simples et pour $0 < t < 0{,}40$, ce qui est suffisant en pratique.

La mesure du rapport théorique K a été impossible, mais sa valeur est égale à l'ordonnée à l'origine de la courbe des variations de K′ en fonction de la condensation, qui, pour un appareil donné, est proportionnel à la durée de distillation d'un poids de liquide pris pour unité ; cette courbe est un arc d'hyperbole.

2° *En fonction de la température.*

à 25° sous 24 mm. Hg	....	K = 0,333	pour ac. acétique
— —	....	K = 0,00047	pour ac. lactique
à 100° sous 760 mm. Hg	....	K = 0,700	pour ac. acétique
— —	....	K = 0,0073	pour ac. lactique

3° L'addition de substances fixes augmente K.

4° Dans le traitement de la solution acidulée par un courant de vapeur d'eau, celle-ci ne se met pas en équilibre avec le liquide, le coefficient K_1 trouvé dans ces conditions étant sensiblement plus faible que K ($K' - K_1$ est inversement proportionnel à la hauteur de liquide traversé par la vapeur).

C. Cela posé, on a deux méthodes de séparation des acides acétique et lactique en solution étendue :

1° Traitement à la pression atmosphérique de cette solution par un courant de vapeur d'eau et condensation partielle de celle-ci ($t = \frac{1}{5}$ est au moins nécessaire)

2° Traitement par un courant de vapeur d'eau à basse pression (25 mm. de Hg) de la solution maintenue à volume constant (séparation moins bonne, mais suffisante), il y a là une méthode assez exacte de dosage des acides volatils du vin.

D. Enfin pour doser l'acide lactique dans le vin, on peut avec avantage traiter le vin, préalablement débarrassé des acides gras par un premier traitement à la vapeur d'eau à volume constant, desséché ensuite et porté à 100° dans un bain-marie bouillant, par un courant de vapeur d'eau sous 30 mm. de pression. Dans ces conditions l'acide lactique est entraîné en totalité par la vapeur d'eau et il peut être dosé acidimétriquement dans le distillat.

E. Dans un prochain mémoire, M. Jaulmes précisera la technique des méthodes dont le principe est indiqué ci-dessus.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 16. — Sur les écarts de la loi de Neumann, Joule et Kopp et sur la chaleur moléculaire apparente de l'eau dans les combinaisons solides, par M. Nicolas de KOLOSSOWSKY et Mlle Ida SKOULSKI.

(25.11.1929.)

L'additivité des chaleurs spécifiques des combinaisons chimiques solides est connue généralement sous la dénomination de la loi de Neumann, Joule et Kopp, attendu que Neumann (1) a été le premier à observer certaines régularités dans ce domaine, Joule (2) a émis l'hypothèse sur l'additivé des chaleurs molécu-

(1) F. Neumann, *Pogg. Ann.*, 1831, t. **23**, p. 1; voir également : W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, 1910, vol. **1**, p. 976 et suivantes.
(2) J. P. Joule, *Phil. Mag.* (3), 1844, t. **25**, p. 334.

laires et enfin Kopp (3) a effectué un grand travail de vérification expérimentale. Néanmoins les recherches ultérieures n'ont pas confirmé l'exactitude de cette loi (4) et il est, au contraire, aisé de démontrer au moyen de la thermodynamique que cette additivité ne peut en toute rigueur avoir lieu que dans des cas tout à fait exceptionnels, notamment quand la chaleur de formation de la combinaison reste indépendante de la température jusqu'au zéro absolu (5).

Notre travail avait eu pour but d'étudier les écarts de cette loi et de les appliquer ensuite à l'étude de la structure intime de certains minéraux de composition mal déterminée et tout particulièrement de ceux contenant de l'eau d'hydratation.

Les expériences ont porté sur la silice fondue, sur l'hydrate ferrique, sur les oxydes d'aluminium, de fer et de calcium, sur le disthène (cyanite), sur des échantillons naturels et calcinés de china clay et de kaolinite de Podolsk et enfin sur deux échantillons de bauxites : la bauxite blanche française et la bauxite rouge de Tikhvine.

Les mesures des chaleurs spécifiques ont été effectuées dans un calorimètre de cuivre du type de celui de Nernst, Koref et Lindemann (6), perfectionné ensuite par Magnus (7) et surtout tout récemment par Jaeger et Rosenbohm (8). Vu les conditions spéciales du travail au laboratoire physico-chimique du Comité Géologique de Russie, l'installation des appareils a subi certains changements, surtout en ce qui concerne la mesure des forces électromotrices thermoélectriques, mais nous n'allons pas entrer ici dans les détails du mode opératoire, attendu que cette question sera traitée dans un mémoire plus étendu qui est en cours de publication dans le Journal de la Société physico-chimique de Russie.

Toutes les chaleurs spécifiques mesurées se rapportent à celle du cuivre prise, pour ainsi dire, pour étalon et pour laquelle nous avons admis la formule d'interpolation suivante :

$$\overline{C_p} = 0{,}092 + 0{,}000011\,(t + t_0) \qquad (1)$$

fondée sur de nombreuses données expérimentales que nous avons puisées dans la littérature (9). Ici $\overline{C_p}$ représente la chaleur spécifique

(3) H. Kopp, *Liebig Ann. d. Chem.*, 1864, *Supplementband* **3**, p. 1 et 289; *Jahresberichte für Chemie*, 1863, p. 43 et 1864, p. 37.

(4) J. Duclaux, *Procès-verbaux et résumé des communications de la Soc. Franç. de phys.*, 1913, p. 68; Fr. Bürki, *Helv. Chim. Acta*, 1919, t. **2**, p. 27.

(5) N. A. Kolossowsky et I. M. Skoulski, Travaux du Ve Congrès de chimie pure et appliquée de Mendelejeff à Kazan, 1928, p. 1; *Journ. Soc. phys. chim. de Russie*, partie chim. (sous presse).

(6) W. Nernst, F. Koref und F. A. Lindemann, *Sitzungsber. Köngl. Preuss. Akad. d. Wissenschaften*, vom 3 März 1910.

(7) A. Magnus, *Ann. d. Phys.* (4), 1910, t. **31**, p. 597 et *Phys. Zeits.* 1913 t. **14**, p. 5.

(8) F. M. Jaeger et E. Rosenbohm, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1928, t. **47**, p. 513; voir également I. I. Narbutt, *Thèse*, Jurieff (Dorpat) 1916

(9) E. H. Griffiths et Ezer Griffiths, *Proc. Roy. Soc.* A. 1913, t. **88**, p. 549 et *Phil. Trans.* A, 1913, t. **213**, p. 119; J. W. Richards, *Chem. News*, 1893, t. **68**, p. 58, 69, 82, 93; W. Nernst et F. A. Lindemann, *Sit-*

moyenne dans l'intervalle de températures de t_0 à t. Cette formule concorde avec l'expérience dans l'intervalle de températures de 0° 600° à quelques dixièmes de pour cent près (10). Enfin la chaleur spécifique du platine employé dans quelques expériences a été calculée d'après la formule suivante (11) :

$$\overline{C}_p = 0{,}0313 + 0{,}0000035\,(t + t_0) \qquad (2)$$

Les analyses des substances étudiées sont réunies dans le tableau (I) :

TABLEAU I.

	Disthène pour 0/0	China Clay pour 0/0	Kaolinite pour 0/0	Bauxite blanche pour 0/0	Bauxite rouge pour 0/0
H^2O	»	14,20	36,17	32,40	13,80
SiO^2	37,03	46,47	19,25	10,07	9,85
TiO^2	»	»	»	»	1,77
Al^2O^3	62,75	37,26	43,61	57,20	54,11
Fe^2O^3	»	0,57	»	»	18,18
CaO	»	0,26	»	»	1,32
Autres subst.	0,22	1,24	0,97	0,33	0,97

D'après ces résultats analytiques et en faisant certaines simplifications, notamment en additionnant TiO^2 à la silice (12), tous les

zungsber. Preuss. Akad. Wiss., 1912, p. 1160; A. NACCARI, *Atti della Accad. di Torino*, 1887-1888, t. **23**, p. 107; D. R. HARPER, *Journ. Washington Acad.*, 1914, t. **4**, p. 489 et *Bull. Bur. Stand*, 1915, t. **11**, p. 259; P. SCHUBEL *Zeits. anorgan. Chem*, 1914, t. **87**, p. 81; N. DE KOLOSSOWSKY, *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 1912, p. 596; H. C. SCHMITZ, *Proc. Roy. Soc.*, 1903, t. **72**, p. 177; A. MAGNUS, *Habilitationsschrift*, Tübingen, 1910 et *Ann. d. Phys.* (4), 1910, t. **31**, p. 597.

(10) Voir N. A. KOLOSSOWSKY et Mlle I. SKOULSKI, *Journ. Soc. phys. chim. de Russie*, partie chim. (sous presse).

(11) Cette formule a été calculée d'après l'ensemble des données expérimentales de U. BEHN, *Wied. Ann.*, 1898, t. **66**, p. 237; W. SCHLETT, *Dissertation*, Marburg, 1907 et *Ann. d. Phys.* (4), 1908, t. **26**, p. 201; W. GAEDE, *Dissertation*, Freiburg, 1902 et *Phys. Zeits.* 1902, t. **4**, p. 105; JAEGER et DIESSELHORST, *Wiss. Abhandl. der phys. techn. Reichanstalt.* 1900, t. **3**, p. 269; VIOLLE, *C. R.*, 1877, t. **85**, p. 543 et *Phil. Mag.* (5), 1877, t. **4**, p. 318; W. A. TILDEN, *Proc. Roy. Soc.*, 1903, t. **71**, p. 220; *Phil. Trans.* A, 1903, t. **201**, p. 37 et 1904, t. **203**, p. 139; W. P. WHITE, *Phys. Rev.* (2), 1918, t. **12**, p. 436; A. MAGNUS, *Ann. d. Phys.* (4), 1915, t. **48**, p. 983; C. W. BAHLUE, *Trans. Amer. Inst. Chem. Engin.*, 1924, t. **15**, p. 1 et 298; WUST, MEUTHEN et DURRER, *Zeits. d. Vereins Deut. Ing.*, 1918; TERRES et SCHALLER, *Journ. für Gasbeleuchtung*, 1922, t. **65**, p. 818 et 832.

(12) Attendu que d'après les données de REGNAULT, *Ann. de chim. et de phys.* (3), 1841, t. **1**, p. 129 et celles de NILSON et PETTERSON, *Zeits. phys. Chem.*, 1887, t. **1**, p. 27, les chaleurs spécifiques de SiO^2 et de TiO^2 ne diffèrent pas considérablement entre elles (voyez *International Critical*

sesquioxydes, celui du fer excepté, à l'alumine et tous les autres oxydes à celui du calcium, nous calculons pour les substances ci-dessus à l'état anhydre les compositions approximatives suivantes, nécessaires pour les calculs ultérieurs (tableau II):

TABLEAU II.

	Disthène Al^2SiO^5 pour 0/0	China Clay pour 0/0	Kaolinite $Al^2Si^3O^{10}$ pour 0/0	Bauxite blanche pour 0/0	Bauxite rouge pour 0/0
SiO^2	37,07	54,16	30,62	14,97	13,52
Al^2O^3	62,93	43,43	69,38	85,03	63,10
Fe^2O^3	»	0,66	»	»	21,16
CaO	»	1,75	»	»	2,22

Les déterminations expérimentales des chaleurs spécifiques de ces substances à l'état anhydre (13) ont conduit aux chiffres suivants (voir tableaux III-XI, page 140).

Les troisièmes colonnes de chacun de ces tableaux contiennent les valeurs des chaleurs spécifiques moyennes calculées d'après des formules d'interpolation de la forme :

$$\overline{C_p} = a + b\,(t + t_0) + c\,(t^2 + tt_0 + t_0^2) \qquad (3)$$

que nous allons utiliser dans la suite pour tous les calculs et dans lesquelles $\overline{C_p}$ représente la chaleur spécifique moyenne entre les températures t_0 et t et les coefficients a, b et c possèdent les valeurs numériques suivantes (tableau XII) :

TABLEAU XII.

Substance	a	b	c
Silice	0,1670	+ 0,000188	— 0,0000001
Oxyde d'aluminium	0,2176	+ 0,0001375	0
Oxyde ferrique.........	0,1823	+ 0,00003153	0
Oxyde de calcium	0,1800	+ 0,00007	0
Disthène	0,1963	0	+ 0,00000031
China clay	0,2640	— 0,00034	+ 0,0000008
Kaolinite..............	0,2240	+ 0,0000486	0
Bauxite blanche........	0,2132	+ 0,0000587	0
Bauxite rouge..........	0,0997	+ 0,00063	— 0,000000928

Tables, 1929, t. 5, p. 96) et en tenant compte, en outre, de la faible teneur en TiO^2, cette simplication ne peut donner lieu à aucune erreur importante.

(13) Calcinées à une température voisine de 1000°.

TABLEAUX III-XI.

III. — Silice SiO^2.

Intervalle de températures	$\overline{C}_p$ observée	$\overline{C}_p$ calculée
18-150°	0,1960	0,1960
18-198	0,2046	0,2033
19-209	0,2070	0,2051
18-230	0,2078	0,2079
20-249	0,2080	0,2097
19-314	0,2184	0,2191
19-350	0,2235	0,2235

IV. — Oxyde d'aluminium Al^2O^3.

Intervalle de températures	$\overline{C}_p$ observée	$\overline{C}_p$ calculée
19-170°	0,2441	0,2437
19-183	0,2443	0,2455
19-255	0,2556	0,2553
18-262	0,2577	0,2561
19-283	0,2592	0,2591
19-340	0,2652	0,2671
20-351	0,2697	0,2685

V. — Oxyde ferrique Fe^2O^3.

Intervalle de températures	$\overline{C}_p$ observée	$\overline{C}_p$ calculée
18-191°	0,1889	0,1889
20-224	0,1915	0,1900
19-257	0,1950	0,1910
20-306	0,1929	0,1926
20-357	0,1942	0,1942

VI. — Oxyde de calcium CaO.

Intervalle de températures	$\overline{C}_p$ observée	$\overline{C}_p$ calculée
16-185°	0,1941	0,1941
17-208	0,1965	0,1958
16-245	0,1990	0,1983
16-284	0,1995	0,2010
17-304	0,2025	0,2025

VII. — Disthène Al^2SiO^5.

Intervalle de températures	$\overline{C}_p$ observée	$\overline{C}_p$ calculée
16-176°	0,2076	0,2069
17-205	0,2095	0,2105
16-223	0,2116	0,2129
16-261	0,2200	0,2188
16-277	0,2225	0,2215
16-288	0,2226	0,2234
17-291	0,2250	0,2242
17-342	0,2333	0,2344

VIII. — China Clay.

Intervalle de températures	$\overline{C}_p$ observée	$\overline{C}_p$ calculée
18-177°	0,2285	0,2281
17-231	0,2288	0,2289
17-234	0,2289	0,2291
18-294	0,2336	0,2357
18-303	0,2377	0,2373

IX. — Kaolinite $Al^8Si^3O^{18}$.

Intervalle de températures	$\overline{C}_p$ observée	$\overline{C}_p$ calculée
16-138°	0,2312	0,2315
15-140	0,2329	0,2316
16-150	0,2332	0,2321
15-234	0,2343	0,2361
15-237	0,2353	0,2362
15-240	0,2357	0,2364
15-260	0,2363	0,2373
16-262	0,2394	0,2375
16-302	0,2400	0,2395

X. — Bauxite blanche.

Intervalle de températures	$\overline{C}_p$ observée	$\overline{C}_p$ calculée
14-154°	0,2237	0,2231
16-226	0,2246	0,2274
15-232	0,2258	0,2277
15-260	0,2302	0,2294
15-277	0,2332	0,2304
15-355	0,2355	0,2349

XI. — Bauxite rouge.

Intervalle de températures	$\overline{C}_p$ observée	$\overline{C}_p$ calculée
18-196°	0,1952	0,1952
17-233	0,2063	0,2030
17-242	0,2056	0,2045
17-273	0,2073	0,2085
18-326	0,2117	0,2117

La formule (3) nous conduit pour la chaleur spécifique vraie à l'expression :

$$C_p = a + 2bt + 3ct^2 \quad (4)$$

et enfin pour la chaleur moléculaire vraie à la température t nous avons :

$$MC_p = Ma + 2Mbt + 3Mct^2 \quad (5)$$

M — étant le poids moléculaire.

Quelques-uns de nos chiffres et quelques-unes de nos formules d'interpolation ont pu être comparés avec les données expérimentales d'autres observateurs et ont été trouvés souvent en un bon accord avec ces dernières. Ainsi pour la silice nos résultats s'accordent bien avec ceux de White (14) et Magnus (15) et avec un des chiffres de Roth et Bertram (16), ainsi qu'avec ceux de Schläpfer et Debrunner (17) et ceux de Perrier et Roux (18), tandis que toutes les autres données de Roth et Bertram et celles de Lastschenko (19) diffèrent sensiblement des nôtres. Pour l'oxyde de calcium nos chiffres se trouvent en bon accord avec ceux de Magnus, ainsi qu'avec ceux de Roth et Bertram. Pour les oxydes d'aluminium et de fer nous avons seulement les donuées de Roth et Bertram qui sont sensiblement inférieures aux nôtres (20). Enfin pour le disthène nous avons aussi une assez bonne concordance (21) et pour toutes les autres substances étudiées la comparaison ne pouvait avoir lieu à cause de l'absence dans la littérature de données correspondantes.

Maintenant en comparant les formules d'interpolation trouvées pour les chaleurs spécifiques vraies C_p du disthène, de china clay, de la kaolinite et des bauxites avec celles calculées d'après la règle des mélanges à partir des formules d'interpolation, donnant les chaleurs spécifiques vraies de la silice et des oxydes métalliques, que nous désignerons pour abréger par le symbole ΣC_{pi}, nous

(14) W. P. White, *Sill. Journ.* (4), 1919, t. **47**, p. 1; *Phys. Ber.*, 1920, t. **1**, p. 861.

(15) A. Magnus, *Phys. ZS.*, 1913, t. **14**, p. 5.

(16) W. A. Roth et W. Bertram, *ZS. f. Elektrochem.*, 1929, t. **35**, p. 297.

(17) P. Schlapfer et P. Debrunner, *Helv. Chim. Acta*, 1924, t. **7**, p. 31.

(18) Perrier et Roux, *Mém. Soc. Vaudoise*, 1923, p. 109 (Tables annuelles).

(19) P. N. Lastschenko, *Journ. Soc. phys. chim. de Russie*, partie chim., 1910, t. **42**, p. 1604.

(20) Les données de A. S. Russel, *Phys. ZS.*, 1912, t. **13**, p. 60 et celles de G. Parks et K. Kelley, *Journ. of phys. Chem.*, 1926, t. **30**, p. 47, ne peuvent pas être comparées aux nôtres se rapportant à d'autres intervalles de températures.

(21) Voyez *International Critical Tables*, 1929, t. **5**, p. 101, contenant les données de Lindner, *Dissertation*, Erlangen, 1903, de Cohn, *Journ. Amer. Ceramic. Soc.*, 1924, t. **7**, p. 475 et de Neumann, *ZS. f. anorg. und allg. Chem.*, 1925, t. **145**, p. 193.

trouvons des expressions pour les écarts ε de la loi de Neumann, Joule et Kopp en fonction de la température. En effet, en posant :

$$\varepsilon = C_p - \Sigma C_{pi} \qquad (6)$$

nous aurons :

$$\varepsilon = (a - \Sigma a_i) + 2(b - \Sigma b_i)t + 3(c - \Sigma c_i)t^2 \qquad (7)$$

avec les valeurs suivantes des coefficients numériques (Tabl. XIII) :

TABLEAU XIII.

Substance	$a - \Sigma a_i$	$2(b - \Sigma b_i)$	$3(c - \Sigma c_i)$
Disthène	— 0,0025	— 0,0003124	+ 0,00000104
China clay	+ 0,0747	— 0,0010058	+ 0,000002562
Kaolinite	+ 0,0219	— 0,0002087	+ 0,000000092
Bauxite blanche	+ 0,0032	— 0,0001727	+ 0,000000045
Bauxite rouge	— 0,1028	+ 0,001019	— 0,000002743

Calculant au moyen de la formule (7) et des valeurs numériques des coefficients ci-dessus les grandeurs des écarts de la loi de Neumann, Joule et Kopp, nous obtenons pour différentes températures les chiffres suivants (Tableau XIV).

TABLEAU XIV.

Température	Disthène	China clay	Kaolinite	Bauxite blanche	Bauxite rouge
100°	— 0,0233	— 0,0003	+ 0,0020	— 0,0137	— 0,0283
125	— 0,0253	— 0,0110	— 0,0027	— 0,0177	— 0,0183
150	— 0,0259	— 0,0186	— 0,0073	— 0,0217	— 0,0116
175	— 0,0252	— 0,0228	— 0,0118	— 0,0256	— 0,0085
200	— 0,0233	— 0,0240	— 0,0161	— 0,0296	— 0.0087
225	— 0,0200	— 0,0219	— 0,0204	— 0,0334	— 0,0144
250	— 0,0156	— 0,0167	— 0,0245	— 0,0372	— 0,0195

Tous ces chiffres sont incontestablement bien supérieurs aux erreurs expérimentales possibles, dont la superposition pourrait donner au maximum une différence de quelques unités dans la troisième décimale. On voit donc que pour toutes les substances étudiées il existe des écarts de la loi de Neumann, Joule et Kopp et que ces écarts sont toujours négatifs, c'est-à-dire que *la chaleur spécifique d'une combinaison chimique complexe est moindre que la*

somme des chaleurs spécifiques des parties constituantes (22). Cette observation doit être évidemment intimement liée aux résultats que nous fournit la thermodynamique sur la relation qui existe entre la variation de la capacité calorifique du système et le coefficient thermique de la chaleur de réaction.

Maintenant nous allons passer aux expériences faites avec les mêmes substances, mais à l'état hydraté. Les résultats des mesures des chaleurs spécifiques sont consignés dans les cinq tableaux qui suivent (tableaux XV-XIX.). La première colonne de chacun de ces tableaux indique l'intervalle de températures, entre lesquelles avait lieu la mesure de la chaleur spécifique. La seconde et la troisième colonnes donnent le pourcentage x du résidu sec et celui de l'eau d'hydratation $(100 - x)$, contenue dans la substance pen-

Tableaux XV-XIX.

Intervalle de températures	x (subst. sèche) p. 0/0	$100-x$ (eau) p. 0/0	$\overline{C}_p$ (hydratée) mesurée	$\frac{x}{100}\overline{C}_p$ (anh.) calculée	Différence	$\overline{C}_{aq.}$
XV. — Hydroxyde de fer.						
17-214°	92,74	7,26	0,2279	0,1758	0,0521	0,72
18-236	93,33	6,67	0,2264	0,1776	0,0488	0,73
18-215	93,45	6,55	0,2302	0,1773	0,0529	0,81
18-239	94,16	5,84	0,2254	0,1793	0,0461	0,79
17-224	94,25	5,75	0,2236	0,1790	0,0446	0,78
18-216	94,64	5,36	0,2238	0,1795	0,0443	0,83
18-219	94,67	5,33	0,2204	0,1797	0,0407	0,76
18-222	94,85	5,15	0,2154	0,1801	0,0353	0,69
16-223	96,56	3,44	0,2107	0,1833	0,0274	0,80
16-226	96,95	3,05	0,2070	0,1841	0,0229	0,75
					Moyne ...	0,76
XVI. — China clay hydratée.						
18-237°	87,35	12,65	0,2475	0,1973	0,0502	0,40
18-224	87,41	12,59	0,2526	0,1963	0,0563	0,45
17-220	87,44	12,56	0,2518	0,1971	0,0547	0,43
17-241	87,46	12,54	0,2501	0,1978	0,0523	0,42
17-305	87,48	12,52	0,2571	0,2041	0,0530	0,42
					Moyne ...	0,42

(22) D'après les données littéraires on peut calculer que pour l'andalousite, la wollastonite, l'anorthite et le zircon $\varepsilon < 0$ également, tandis que pour l'hypersthène et le talc on aurait $\varepsilon > 0$.

Intervalle de températures	x (subst. sèche) p. 0/0	100–x (eau) p. 0/o	$\overline{C}_p$ (hydratée) mesurée	$\frac{x}{100}\overline{C}_p$ (anh.) calculée	Différence	$\overline{C}_{aq.}$
XVII. — Kaolinite de Podolsk hydratée.						
13–219°	86,22	13,78	0,2291	0,2029	0,0262	0,19
14–216	86,23	13,77	0,2278	0,2028	0,0250	0,18
15–290	86,28	13,72	0,2263	0,2060	0,0203	0,15
13–295	86,30	13,70	0,2270	0,2063	0,0207	0,15
13–172	86,31	13,69	0,2247	0,2011	0,0236	0,17
13–172	86,31	13,69	0,2242	0,2011	0,0231	0,17
16–164	86,31	13,69	0,2234	0,2008	0,0226	0,17
16–164	86,31	13,69	0,2222	0,2008	0,0214	0,16
17–330	86,34	13,66	0,2272	0,2080	0,0192	0,14
16–296	86,35	13,65	0,2289	0,2065	0,0224	0,16
15–213	86,37	13,63	0,2336	0,2031	0,0205	0,15
16–326	86,37	13,63	0,2308	0,2078	0,0230	0,17
					Moy^ne^ . . .	0,16
XVIII. — Bauxite blanche française hydratée.						
15–222°	68,73	31,27	0,3004	0,1562	0,1442	0,46
15–227	68,90	31,10	0,2979	0,1567	0,1412	0,45
16–227	69,01	30,99	0,2964	0,1570	0,1394	0,45
17–282	69,41	30,59	0,3075	0,1601	0,1474	0,48
18–226	69,46	30,54	0,3043	0,1580	0,1463	0,48
17–285	69,63	30,37	0,3060	0,1608	0,1452	0,48
15–224	69,89	30,11	0,3009	0,1589	0,1420	0,47
18–222	70,02	29,98	0,2973	0,1592	0,1381	0,46
17–267	70,36	29,64	0,3047	0,1618	0,1429	0,48
					Moy^ne^ . . .	0,47
17–275	90,33	9,67	0,2606	0,2081	0,0525	0,54
17–226	90,34	9,66	0,2582	0,2054	0,0528	0,55
17–218	90,43	9,57	0,2567	0,2053	0,0514	0,54
					Moy^ne^ . . .	0,54

dant la durée de l'expérience donnée. Dans la quatrième colonne sont indiquées les valeurs observées des chaleurs spécifiques moyennes $\overline{C}_{p\,(hydrat.)}$. La cinquième colonne contient les valeurs de la chaleur spécifique de la substance anhydre y contenue

Intervalle de température	x (subst. sèche) p. 0/0	100-x (eau) p. 0/0	$\overline{C}_p$ (hydratée) mesurée	$\frac{x}{100}\overline{C}_p$ (anh.) calculée	Différence	$\overline{C}_{aq.}$
			XIX. — Bauxite rouge de Tikhvine hydratée.			
21-232°	86,71	13,29	0,2422	0,1769	0,0653	0,49
21-230	86,76	13,24	0,2371	0,1770	0,0601	0,45
21-247	86,81	13,19	0,2400	0,1793	0,0607	0,46
21-310	87,01	12,99	0,2495	0,1845	0,0650	0,50
18-215	87,16	12,84	0,2378	0,1742	0,0636	0,50
20-318	87,21	12,79	0,2507	0,1854	0,0653	0,51
19-229	87,21	12,79	0,2378	0,1768	0,0610	0,48
19-248	87,25	12,75	0,2382	0,1799	0,0581	0,46
18-329	87,26	12,74	0,2426	0,1851	0,0575	0,45
19-329	87,30	12,70	0,2454	0,1855	0,0599	0,47
19-237	87,31	12,69	0,2382	0,1784	0,0598	0,47
					Moy^ne ...	0,48

$\frac{x}{100} \cdot \overline{C}_{p\ (\text{anhydre})}$, calculées d'après la formule d'interpolation (3) et la valeur de x de la seconde colonne. La sixième colonne donne la différence entre la chaleur spécifique observée et celle calculée pour la substance anhydre y contenue $\overline{C}_{p\,(\text{hydrat.})} - \frac{x}{100}\overline{C}_{p\,(\text{anhydre})}$, c'est-à-dire que nous avons ici les valeurs de la capacité calorifique apparente de l'eau d'hydratation. Enfin dans la septième colonne sont données les chaleurs spécifiques moyennes de l'eau d'hydratation $\overline{C}_{aq.} = \dfrac{\overline{C}_{p\,(\text{hydrat.})} - \frac{x}{100} \cdot \overline{C}_{p\,(\text{anhydre})}}{100 - x}$

Enfin réunissant toutes les valeurs moyennes obtenues en un seul tableau et calculant en outre la chaleur moléculaire de l'eau d'hydratation dans les substances étudiées, nous obtenons (tableau XX).

Si nous nous adressons maintenant à la littérature (23) et si nous calculons la chaleur moléculaire apparente de l'eau de cristallisation dans différents sels inorganiques, nous trouvons des nombres

(23) Nous avons consulté principalement le *Recueil de Constantes physiques de la Société française de Physique*, publié par H. ABRAHAM et P. SACERDOTE, 1913; LANDOLT, BORNSTEIN, ROTH et SCHEEL, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, 5te Aufl. 1923 et *Ergänzungsland* I, 1927; *Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie*. Vol. I-VI (1912-1928) et enfin les *International Critical Tables of Numerical Data*. Vol. I-VI (1926-1929).

TABLEAU XX.

Substance	Chaleur spécifique apparente de l'eau d'hydratation	Chaleur moléculaire apparente de l'eau d'hydratation
Hydroxyde ferrique	0,76	13,69
Bauxite blanche française faiblement hydratée	0,54	9,73
Bauxite blanche française fortement hydratée	0,47	8,47
Bauxite rouge de Tikhvine	0,48	8,65
China clay	0,42	7,57
Kaolinite de Podolsk	0,16	2,88

toujours compris entre 7 et 10 et le plus souvent voisins de 9 (24). C'est-à-dire, *la chaleur moléculaire apparente de l'eau de cristallisation dans les combinaisons solides est à peu près égale à la chaleur moléculaire de la glace.* Cette observation ne présente d'ailleurs rien de nouveau et a été déjà constatée à maintes reprises.

En revenant de nouveau à nos données expérimentales réunies dans le dernier tableau XX nous pouvons faire les observations suivantes :

Dans les bauxites et dans la china clay la chaleur moléculaire apparente de l'eau d'hydratation est précisément égale à celle de l'eau de cristallisation dans les combinaisons solides.

Dans l'hydroxyde ferrique la chaleur moléculaire apparente de l'eau est excessivement grande (13,69) et se rapproche déjà sensiblement de celle de l'eau à l'état libre (18,00). D'autre part, cette eau d'hydratation est liée très faiblement à la substance anhydre, attendu que, lors du chauffage jusqu'à 236° au plus, il y a perte de :

$$\frac{7,26 - 3,05}{7,26} \cdot 100 = \frac{421}{7,26} \simeq 58\ 0/0$$

de la quantité initiale. Par conséquent on pourrait la considérer avec raison comme de l'eau d'adsorption.

Enfin dans la kaolinite la chaleur moléculaire apparente de l'eau est excessivement faible (2,88) et en même temps elle est liée très fortement à la substance anhydre, car, même lors du chauffage jusqu'à 330°, la perte d'eau n'est que de :

$$\frac{13,78 - 13,63}{13,78} \cdot 100 = \frac{15}{13,78} \simeq 1\ 0/0$$

de la quantité initiale. Cette circonstance donne lieu à la considérer comme de l'eau de constitution.

Bref, *le parallélisme observé entre la grandeur de la chaleur moléculaire apparente de l'eau d'hydratation et la facilité avec*

(24) KOLOSSOWSKY et Mlle SKOULSKI, *Journ. Soc. phys. chim. de Russie*, partie chim.

laquelle cette eau peut être éliminée par le chauffage permet de tirer des mesures des chaleurs spécifiques certaines conclusions non équivoques sur le mode de l'union de l'eau d'hydratation dans les substances solides.

Ce travail a été effectué pendant les années 1927-1929 d'après la résolution de la section des gîtes non métalliques du Comité Géologique de Russie dans le laboratoire physico-chimique du Comité. Les auteurs sont heureux d'exprimer ici leur reconnaissance au ci-devant président de la dite section, M. S. F. Maljavkine, pour l'intérêt constant qu'il a porté aux besoins du laboratoire et à l'accomplissement de ces recherches.

Résumé.

Pour un certain nombre de substances solides minérales on a mesuré les chaleurs spécifiques à des températures comprises entre 15 et 350°. On a calculé ensuite les écarts de ces chaleurs spécifiques par rapport à celles trouvées au moyen de la règle des mélanges (loi de Neumann, Joule et Kopp). Ces écarts sont toujours négatifs, ce qui montre que la chaleur spécifique d'une combinaison est, en général, moindre que celle des parties constituantes. Enfin, l'étude des chaleurs spécifiques des substances hydratées a permis de calculer la chaleur moléculaire apparente de l'eau à l'état combinée et d'établir certaines distinctions entre le caractère physico-chimique de l'eau d'hydratation dans différentes substances.

(Saint-Pétersbourg, 19 novembre 1929.)

N° 17. — Sur l'autocatalyse dans l'oxydation. II. Action des catalyseurs sur l'autoxydation de l'acide abiétique; par G. DUPONT et J. LÉVY.

(17.12.1929.)

Dans une note précédente sur l'autoxydation de l'acide abiétique nous avons montré qu'en l'absence de catalyseur, cette réaction présente les caractères très nets d'une autocatalyse. L'étude dynamique et chimique nous a montré que le 1er terme d'oxydation AO joue le rôle de catalyseur, en sorte que la vitesse d'absorption à volume constant est donnée (au moins pour la 1re partie de la réaction) par la relation :

$$(1) \qquad \frac{dp}{dt} = \mathrm{K}p_m(p_0 - p_m)$$

p_m étant la pression moyenne pendant l'intervalle dt et p_0 la pression initiale propre de l'oxygène.

Dans le travail présent, nous allons étudier l'influence de divers catalyseurs sur cette oxydation. La vitesse d'absorption de l'oxygène étant, par le fait de l'autocatalyse, essentiellement variable,

il ne suffit pas ici, pour juger de l'action d'un catalyseur, de mesurer la vitesse d'oxydation à un moment quelconque, mais il est nécessaire d'étudier la courbe totale d'oxydation ou encore d'observer, lorsqu'on opère à volume constant, l'influence du catalyseur sur la valeur du quotient :

$$b = \frac{100}{p_m (p_0 - p_m)} \frac{dp}{dt}$$

qui, d'après l'équation 1, est constant dans l'oxydation sans catalyseur.

Méthodes de mesures. — Pour les mesures précises, nous avons utilisé le dispositif et pris les précautions décrits dans notre précédent mémoire. Mais, beaucoup des déterminations faisant l'objet de ce mémoire ayant surtout pour objet une étude qualitative du phénomène, nous avons utilisé un dispositif plus simple, dans lequel la colonne manométrique plonge dans une cuve à mercure : on mesure la hauteur de mercure soulevée, la température et la pression et on en déduit la pression du gaz dans le tube. En considérant le volume comme constant, on néglige ici la variation de volume introduite par la montée du mercure dans le tube manométrique.

Résultats expérimentaux. — Nous diviserons cette étude en 3 parties :

I. Catalyseurs antioxygènes.
II. Catalyseurs prooxygènes.
III. Influence de la nature du solvant.

Les deux premières séries d'essais ont été faites sur des solutions d'acide abiétique dans le xylène pur et sec. La concentration était, en général, voisine de 40 0/0 en poids. Nous avons, dans tous les cas, comparé les résultats à ceux donnés par un tube témoin contenant la même solution sans catalyseur.

I. — *Antioxygènes.*

En tête de cette catégorie de catalyseurs se trouvent les phénols et polyphénols, dont l'action antioxygène a été mise en relief par MM. Moureu et Dufraisse.

Avec l'*hydroquinone*, dans la proportion de 1/1000, la pression propre de l'oxygène (qui initialement était de 660 mm.) n'est réduite que de 56 mm. au bout de 1300 heures, tandis que la même réduction est obtenue au bout de 20 heures, sans catalyseur. La vitesse d'absorption $\frac{dp}{dt}$ est, dans le 1er cas, de 0,0426 par heure, tandis que, dans le 2e cas, elle atteint, au bout de 76 heures, une valeur maximum de 6,00 soit 140 fois plus forte. Il est vrai que si l'on compare la valeur du rapport b, elle est beaucoup moins touchée : dans le cas de l'hydroquinone $b = 0,00019$ par heure, tandis qu'en l'absence de catalyseur, $b = 0,0090$, c'est-à-dire, 50 fois plus fort.

Voici les valeurs du rapport b pour des additions de divers autres phénols et polyphénols :

Nature du catalyseur	Concentration du catalyseur	$b = \frac{100 \frac{dp}{dt}}{p(p_0 - p)}$ (t exprimé en heures)
Témoin	»	0,011
Hydroquinone	$\frac{1}{1000}$	0,00019
Acide pyrogallique	$\frac{1}{2000}$	(0,00060)
Résorcine	$\frac{1}{1000}$	(0,0014)
Phénol	$\frac{1}{1000}$	0,0085
	$\frac{1}{100}$	0,0056
Thymol	$\frac{1}{1000}$	0,0022
Acide picrique	$\frac{1}{2000}$	0,0095
Acide salicylique	$\frac{1}{2000}$	0,0087

Nous voyons que les polyphénols sont fortement antioxygènes vis-à-vis de l'acide abiétique. Parmi les monophénols, le thymol a une action antioxygène nette, mais le phénol ordinaire n'a plus qu'une faible action. Enfin, l'acide picrique et l'acide salicylique n'ont plus d'action antioxygène sensible.

Parmi les autres corps signalés par MM. Moureu et Dufraisse, comme ayant normalement une action antioxygène, l'*iode* a ici une action nulle ($b = 0{,}0091$).

En revanche, le *caoutchouc* joue un rôle antioxygène puissant. Cette action antioxygène est telle qu'elle rend pratiquement impossible l'oxydation à pression constante de la solution d'acide abiétique sans catalyseur, quand l'oxygène est amené par un tube de caoutchouc du gazomètre au vase d'agitation. Il est probable que cette action est due, non au caoutchouc lui-même, mais aux dérivés sulfurés.

Pour le *soufre* et ses dérivés, voilà comment ils agissent :

Nature du catalyseur	Prop. du catalyseur	$b = \frac{100\frac{dp}{dt}}{p(p_0 - p)}$ (Valeur moyenne)
Témoin..............	»	0,011
Soufre...............	$\frac{1}{1000}$	0,0102
Acide sulfurique......	$\frac{1}{1000}$	**0,00054**
Acide sulfureux.... ..	20 0/0 de solution xylénique saturée.	Au début : 0,0021, puis sans action.
Acide sulfhydrique....	— d° —	0,0067

On voit que le soufre est sans action, l'acide sulfhydrique a une action faible, l'acide sulfureux a une action antioxygène plus nette, au moins au début, *mais l'acide sulfurique joue le rôle d'antioxygène puissant.*

Cette action antioxygène de l'acide sulfurique est assez étonnante car on ne peut guère attribuer à l'acide sulfurique les propriétés réductrices qui, d'après Moureu, caractérisent les antioxygènes. Il ne semble pas que cette propriété de l'acide sulfurique soit attribuable à sa seule acidité, car l'*acide chlorhydrique*, *l'acide acétique*, *l'acide benzoïque* n'agissent pas sensiblement sur la vitesse d'oxydation.

Enfin, toute une série de corps a, sur la vitesse d'oxydation, une action très nette, tantôt dans un sens tantôt dans l'autre ; ce sont les sels métalliques. Pour leur étude, nous avons, de préférence, utilisé les abiétates qui se dissolvent aisément dans le xylène et agissent, par suite, en milieu homogène, mais l'expérience nous a montré que les oxydes ou même les acétates, jouent un rôle très semblable.

Parmi ces abiétates métalliques nous trouverons, nous le verrons, les meilleurs catalyseurs prooxygènes ; mais un certain nombre de ces sels sont nettement antioxygènes, au moins au début de la réaction.

Tels sont les abiétates de zinc et de cadmium qui donnent les résultats groupés dans le tableau I.

Dans l'essai témoin, sans catalyseur, la valeur moyenne de b était de 0,0031.

Donc, dans les deux cas, les sels ont agi comme antioxygènes. L'effet est particulièrement sensible pour l'abiétate de cadmium qui fait décroître progressivement la vitesse d'oxydation et devient au bout d'un certain temps un antioxygène aussi puissant que l'hydroquinone ($b = 0{,}00017$); mais cette propriété ne se conserve pas;

TABLEAU I.

Temps en heures	Catalyseurs					
	5 0/00 de CdO combiné			5 0/00 de ZnO combiné		
	p	$\frac{dp}{dt}$	b	p	$\frac{dp}{dt}$	b
0	660			660		
118	647	0,11		657	0,025	
216	623	0,24	0,00155			
382	616	0,043	0,00017	589	0,27	0,00146
455	611	0,068	0,00024	553	0,49	0,00100
598	561	0,34	0,00064	405	1,80	0,00110
718	485	0,63	0,00088	202	1,69	0,00143
768	440	0,96	0.00098	120	1,64	0,0020
886	236	1,22	0,00112	17	0,86	0,0021

progressivement, l'action antioxygène s'atténue et tend à disparaître.

L'abiétate de zinc produit une action semblable, moins nette toutefois.

Toute une gamme d'abiétates présentent plus ou moins nettement cette phase initiale antioxygène. Quelques exemples sont donnés dans le tableau II.

L'*abiétate de soude*, a de même, dans nos essais, joué pendant 120 heures, le rôle d'antioxygène, puis l'oxydation a démarré et s'est poursuivie sensiblement à la même allure que le témoin.

Dans tous ces essais, conduits parallèlement, la solution xylénique (à 40 0/0 d'acide abiétique) était traitée par 9 fois son volume d'oxygène. La proportion du catalyseur correspondait, dans chaque cas, à 5 0/00 d'oxyde combiné. *Dans tous les cas considérés ici, la vitesse* $\frac{dp}{dt}$ *d'absorption est initialement plus faible que dans l'essai témoin*, puis elle croît. Le quotient b n'est plus constant comme dans l'autoxydation simple; il est plus faible au début, mais croît ensuite et peut même devenir notablement plus fort que dans l'autoxydation simple; c'est le cas de l'abiétate de cuivre ou celui de magnésium qui devient nettement prooxygène après avoir été, initialement, antioxygène.

Sur la figure 1, nous avons reporté les variations des vitesses en fonction des temps pour ces divers abiétates ainsi que pour l'hydroquinone. On voit que l'action antioxygène de ce dernier corps est très nettement la plus forte.

Les résultats précédents expliquent les très grosses difficultés que l'on rencontre dans l'étude des vitesses d'oxydation : si l'on

TABLEAU II.

Temps en heures	Abiétate de Cu			Acétate de Cu			Abiétate de magnésium			Acétate de Pb			Témoin		
	p	$\frac{dp}{dt}$	b	p	$\frac{dp}{dt}$	b	p	$\frac{dp}{dt}$	b	p	$\frac{dp}{dt}$	b	p	$\frac{dp}{dt}$	b
0	652			663			653			656			655		
118	613	0,32		630	0,28		639	0,12		652	0,04		645	0,085	
142	609	0,30													
166	595	0,58	0,0019												
216	562	0,66	0,0015	600	0,31	0,00105	604	0,36	0,0023				637	0,27	
264										626	0,18	0,0016	503	2,32	
382							536	0,41	0,00087						
406	472	0,63	0,00085	501	0,54	0,0010	512	1,00	0,0015						
430										593	0,20	0,00071	114	2,34	Moyenne, 0,031
455	412	1,22	0,0013	485	0,66	0,00078	444	1,72	0,0019	584	0,37	0,00092	64	2,1	
479				464	0,87	0,00098				570	0,58	0,00127	16	2,0	
503	299	2,32	0,0022	434	1,25	0,0013	291	4,04	0,0038	554	0,66	0,00123			
550	176	2,62	0,0026	327	2,95	0,0027	146	3,10	0,0032	493	1,37	0,00175			
574	98	3,25	0,0046												
598	43	2,3	0,0055	212	2,44	0,0023	41	1,66	0,0046	401	1,95	0,0021			
646	0	0.9		146	1,42	0,0021	0	0,84		234	3,37	0,0032			
698				62	0,70	0,0016				94	2.41	0,0037			
770										6	0,35	0,0036			

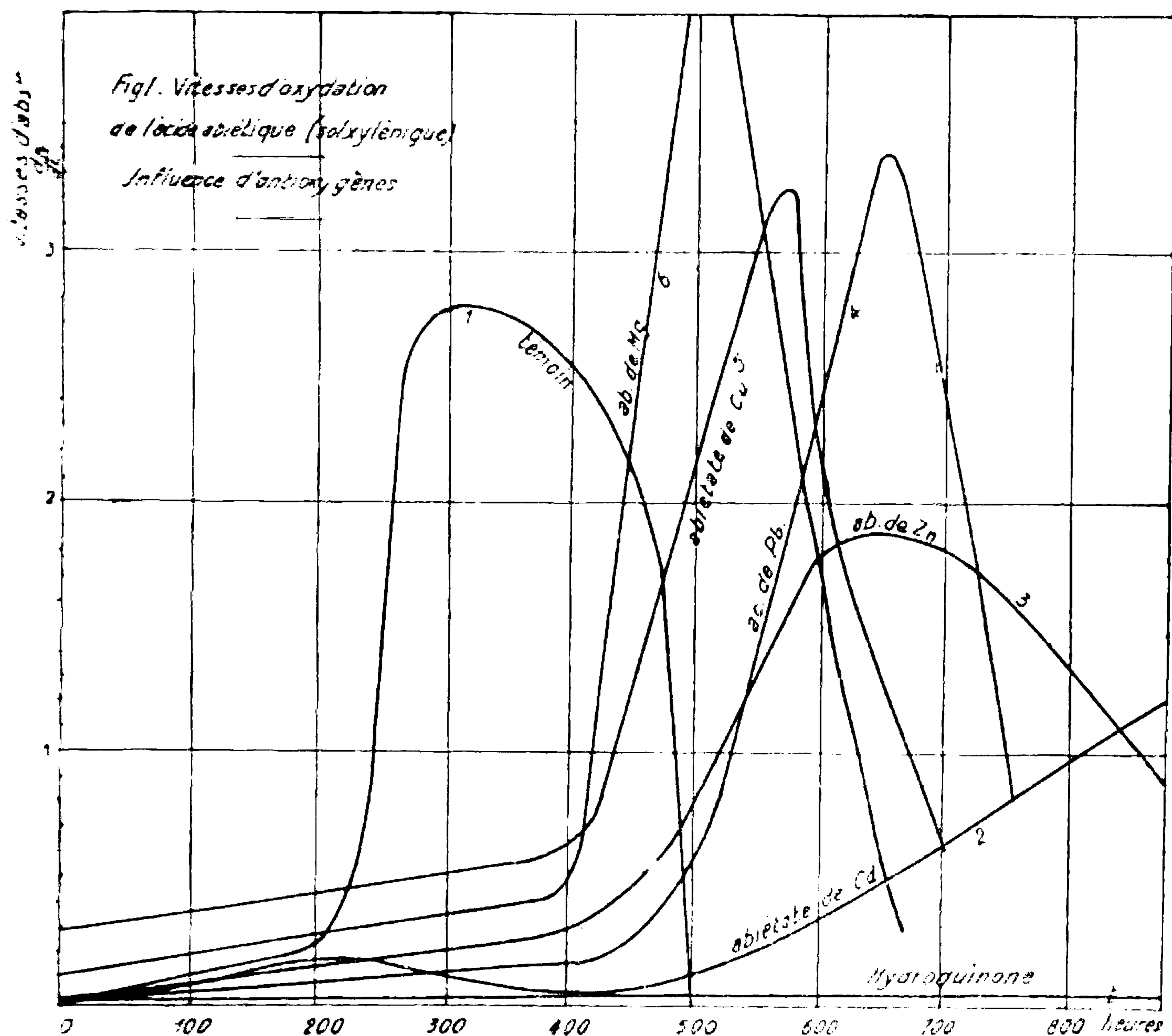


Fig. 1.

évite avec soin l'action antioxygène du caoutchouc ou de dérivés sulfurés ou phénoliques, on constate la plupart du temps une période plus ou moins longue pendant laquelle aucune oxydation n'a lieu, puis le « démarrage » se produit et l'oxydation se poursuit suivant la loi que nous avons signalée : la moindre trace de corps divers et en particulier de sels métalliques que peut introduire le verre des ampoules, suffit à expliquer ces anomalies parfois très gênantes.

II. — *Catalyseurs positifs d'oxydation.*

A côté des sels antioxygènes, d'autres ont, au contraire, une action prooxygène très nette. Cette action peut être mise ici en évidence par l'accroissement du rapport *b* ; voici par exemple, dans les mêmes conditions que précédemment, ce que donnent quelques-uns de ces sels ainsi que le mercure métallique (Tableau III).

Cette action prooxygène du mercure est à signaler car elle vient souvent troubler les résultats si l'on ne prend pas grand soin d'éviter son action. Mais le catalyseur positif le plus puissant est l'abiétate de cobalt dont nous avons déjà signalé l'activité remarquable pour l'oxydation des pinènes (1).

(1) *Bull.* Inst. du Pin, 1929, p. 101.

TABLEAU III.

Catalyseurs	Proportions de catalyseurs (calc. en oxydes)	Valeur moyenne $b = \frac{100}{p(p_0 - p)} \frac{dp}{dt}$ (par heure)
Témoin..................		0,0031
Abiétate de NI..........	5 0/0	0,0071
Abiétate de Mn.........	5	0,0068 (début antioxygène)
Abiétade de Fe.........	5	0,0071
Mercure (métal).........	5	0,0166

Voici, comparés à ceux fournis par un témoin, les résultats donnés par l'oxydation à volume constant, dans 10 fois son volume d'oxygène, d'une solution d'acide abiétique (concentration 35gr,6 pour 100 cc., 1 0/00 d'oxyde de cobalt, unité de temps : la minute).

Témoin				1 0/00 de CoO combiné			
Temps (min.)	$\frac{dp}{dt}$	$a = \frac{100}{p} \frac{dp}{dt}$	$b = \frac{100}{p(p_0 - p)} \frac{dp}{dt}$	Temps (min.)	$\frac{dp}{dt}$	$a = \frac{100}{p} \frac{dp}{pt}$	$b = \frac{100}{p(p_0 - p)} \frac{dp}{dt}$
1680	0,012	0,0019	0,00021	56	0,859	0,143	0,0062
2813	0,028	0,0046	0,00019	238	0,639	0,126	0,00103
3090	0,063	0,0108	0,00018	333	0,624	0,144	0,00068
3356	0,100	0,016	0,00022	396	0,562	0,146	0,00061
4299	0,134	0,028	0,00017	494	0,490	0,144	0,00051
4569	0,237	0,0628	0,00023	1400	0,286	0,154	0.00035
5686	0,174	0,0700	0,00018	1523	0,127	(0,260)	0,00059
6256	0,098	0,0890	0,00017	1860	0,007	(0,312)	0,00052
7685	0,037	0,120	0,00020				
Moyennes...			0,000195			0,143	0,00131

Sur la figure 2, nous avons représenté les variations comparées des vitesses d'absorption $\frac{dp}{dt}$; nous voyons que l'allure d'oxydation est tout à fait différente dans les deux cas : alors que l'oxydation directe a une vitesse tout d'abord croissante sous l'effet de l'autocatalyse, en présence de catalyseur cette vitesse est (en 1re analyse du moins) constamment décroissante.

Alors que dans le 1er cas, c'est le rapport $\frac{100}{p(p_0 - p)} \frac{dp}{dt}$ qui est constant (ce qui, nous l'avons montré précédemment, caractérise

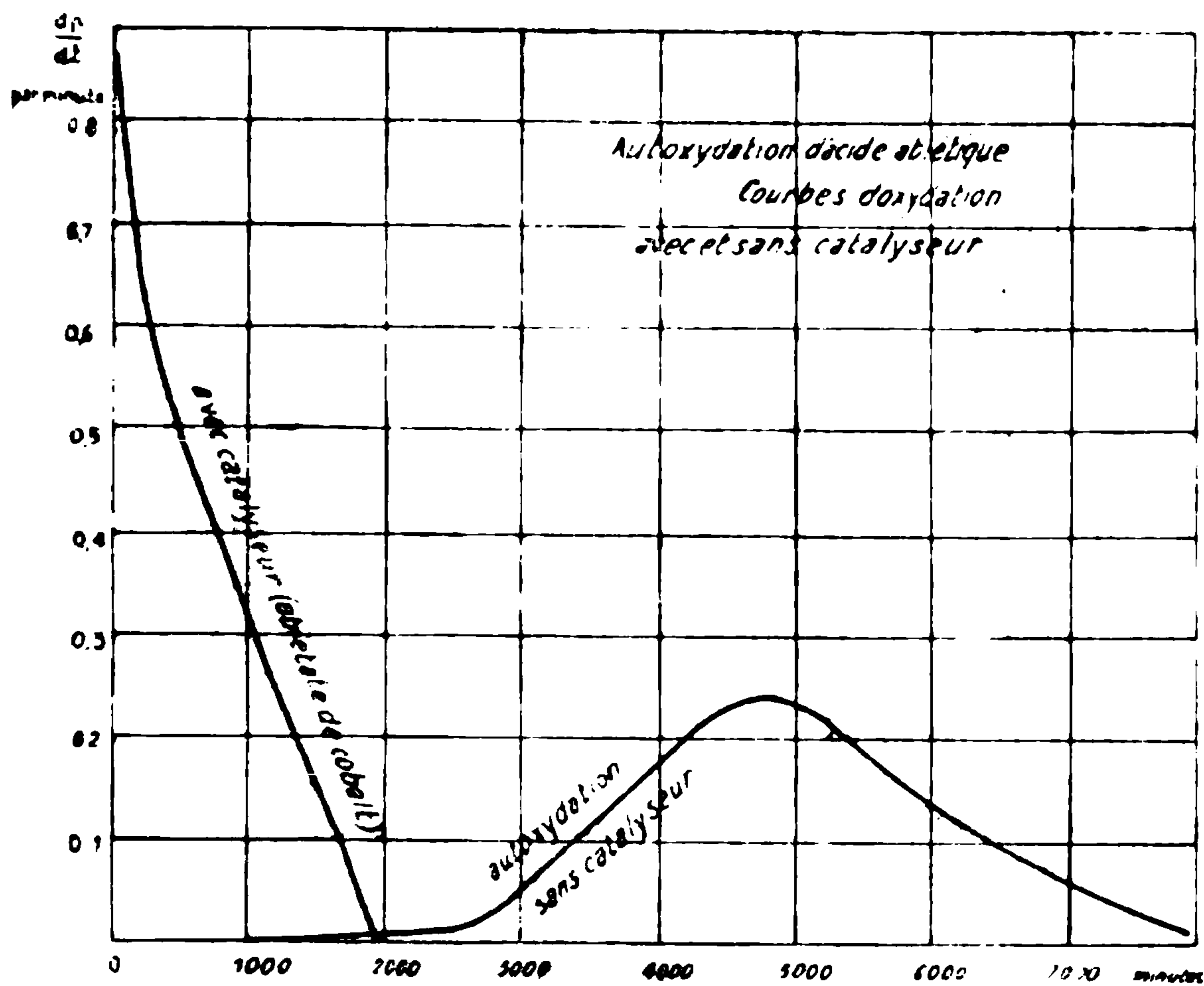


Fig. 2.

l'autocatalyse) c'est le rapport $\frac{100}{p}\frac{dp}{dt}$ qui est sensiblement constant dans le second cas.

La vitesse initiale est telle, en *présence de catalyseur*, que l'absorption de l'oxygène est terminée avant que l'oxydation directe n'ait atteint une vitesse notable. Nous pensons revenir ultérieurement sur l'étude du mécanisme de cette action catalytique et de ses relations avec l'action antioxygène.

III. — *Influence des solvants.*

Les divers essais qui précèdent ont été faits dans le xylène comme solvant. Il était à prévoir que la nature du solvant influerait sur les vitesses d'oxydation. Voici en effet, les résultats obtenus avec divers solvants, avec et sans catalyseurs :

1° *Alcool absolu.* — Concentr. 30 0/0.

Temps en heures	Alcool seul			Alcool + 1 0/00 CoO		
	p	$\frac{dp}{dt}$	b	p	$\frac{dp}{dt}$	b
0	670			670		
16,5	651	1,15		670	0	0
64	630	0,44	0,0023	660		
256	595	0,18	0,00054	273	2,75	0,0026
1000	213	0,51	0,00035	»	»	»

L'alcool masque le phénomène d'autocatalyse ; la vitesse d'oxydation décroît avec le temps, le rapport *b* est loin d'être constant; il est toujours plus bas que dans l'oxydation directe. Chose curieuse : l'oxyde de cobalt, si fortement prooxygène pour la solution xylénique, devient antioxygène pendant plus de 60 heures; ce n'est qu'après ce temps, que l'oxydation se déclanche;

2° *Acide acétique.* — L'oxydation directe garde le caractère de l'autocatalyse avec une valeur de *b* sensiblement égale à celle obtenue, dans les mêmes conditions, avec le xylène. Une légère action prooxygène est cependant visible au début de la courbe d'oxydation. Quant à la catalyse par l'abiétate de cobalt, nous avons, dans les deux expériences parallèlement conduites avec les deux solvants, obtenu des courbes d'oxydation pratiquement identiques. L'acide acétique ne semble donc ici jouer que peu d'effet dans l'oxydation;

3° *Tétrachlorure de carbone.* — Le tétrachlorure de carbone, employé comme solvant, détruit ou, en tout cas, réduit fortement l'activité du catalyseur abiétate de cobalt.

Résumé.

Dans ce qui précède, nous avons étudié qualitativement l'influence que certains catalyseurs peuvent avoir sur l'oxydation de l'acide abiétique. Certains de ces corps sont doués de propriétés antioxygènes nettes, d'autres, au contraire, sont des catalyseurs positifs extrêmement énergiques. Dans une prochaine note, nous étudierons de plus près le mécanisme suivant lequel agissent certains de ces catalyseurs.

N° 18. — Action de l'oxyde mercurique sur le chlorure manganeux et de l'oxyde manganeux sur le sublimé; par H. PELABON et Mlle DELWAULLE.

(5.12.1929.)

L'oxyde mercurique, ajouté à une solution de chlorure manganeux, produit un précipité d'hydrate manganeux qui brunit peu après par l'action oxydante qu'exerce le chlorure mercurique formé. Cette action a été étudiée par Rose puis par Mailhe (1), qui a montré que le mélange obtenu renferme des oxychlorures de mercure et des oxydes manganéso-manganiques.

Nous avons repris cette étude en faisant agir sur une quantité toujours la même d'une solution de titre connu de chlorure manganeux des masses également déterminées mais variables d'oxyde rouge de mercure.

Par exemple, nous avons introduit dans des tubes de verre vingt centimètres cubes d'une solution de $MnCl^2$ à 1,455 mol. par litre et des masses variées d'oxyde rouge de mercure, des perles de verre y ont été placées pour faciliter l'agitation. On a fait le vide dans

(1) *Ann. chim. Phys.*, 1902, t. 27, p. 370.

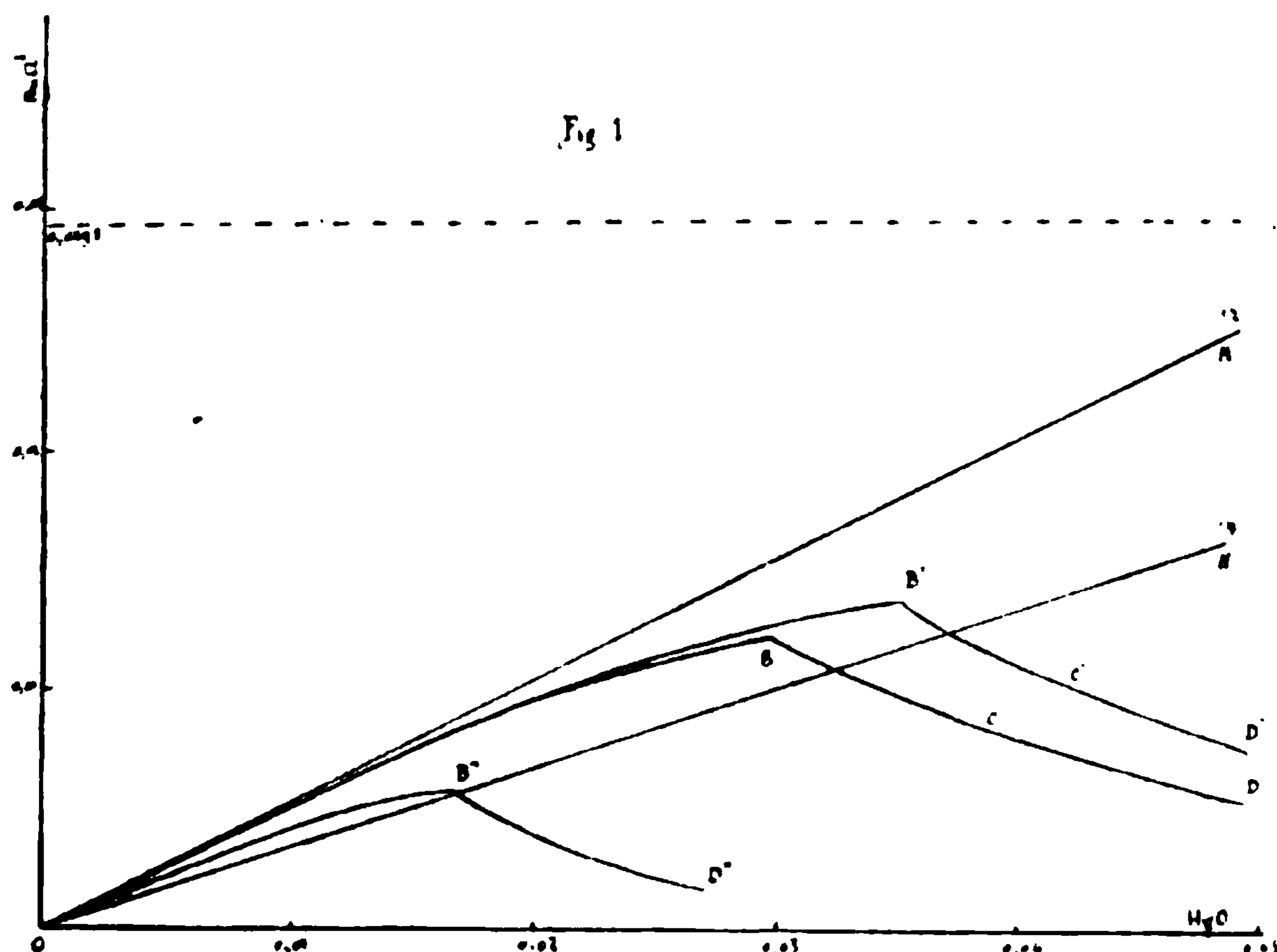
chaque tube avant de le sceller, l'agitation a été réalisée mécaniquement. Dans de telles conditions, l'expérience a montré qu'après 10 jours l'équilibre chimique est atteint pour la température du laboratoire (15 à 18 degrés). Nous avons alors dosé dans le liquide séparé par centrifugation le chlorure mercurique et le chlorure manganeux. Les chiffres obtenus sont indiqués dans le tableau suivant, ils se rapportent à 20 cc.

Masse de $MnCl^2$: 0,0291 mol.

Masse de HgO employée	Masse de $HgCl^2$ trouvée	Masse de $MnCl^2$ trouvée
0,004 mol.	0,00252 mol.	0,02246 mol.
0,010	0,00491	0,02138
0,015	0,00717	0,01841
0,018	0,00854	0,01666
0,024	0,01069	0,01251
0,027	0,01167	0,01040
0,030	0,01232	0,00876
0,035	0,00882	0,00398
0,040	0,00820	0,00213
0.045	0,00642	0,00085
0,060	0,00332	0,00013

Si l'on porte en abscisses les masses de HgO employées, en ordonnées les masses de sublimé trouvées on a la ligne OABCD (*fig.* 1).

Cette courbe est tangente à l'origine à la droite de coefficient angulaire 1/2, on peut dire qu'elle est pratiquement confondue avec cette ligne pour toutes les masses de HgO inférieures à 0,01 mol.



Ce résultat s'explique si l'ou suppose que dans les conditions de l'expérience la réaction est la suivante :



$$3MnCl^2 + 4HgO = Mn^3O^4 + 2HgCl^2 + 2HgCl \qquad (1)$$

La quantité de $HgCl^2$ formé est bien moitié de celle de HgO utilisé.

La courbe quitte ensuite la droite OA pour se rapprocher de l'axe des abscisses, ce changement d'allure peut s'expliquer en admettant que l'action oxydante de $HgCl^2$ ne se borne pas à la formation de Mn^3O^4, mais que l'on peut avoir pour une teneur suffisante de HgO :



$$2MnCl^2 + 3HgO = Mn^2O^3 + HgCl^2 + 2HgCl \qquad (2)$$

Les masses de sublimé données par l'analyse et inscrites dans le tableau précédent donnent par un calcul simple les proportions relatives d'oxyde de mercure utilisées dans les deux réactions. Si x et y représentent les masses en molécules de HgO qui réagissent respectivement suivant (1) et (2) :

$$x + y = a$$

a masse de HgO employée. D'autre part :

$$x/2 + y/3 = b$$

b masse de $HgCl^2$ trouvée par expérience.

Les valeurs ainsi calculées de x et y donnent par la relation :

$$3x/4 + 2y/3 = c$$

la masse de $MnCl^2$ utilisée par la réaction globale. On déduit pour la masse du même composé trouvé en solution :

$$d = 0,0291 - c$$

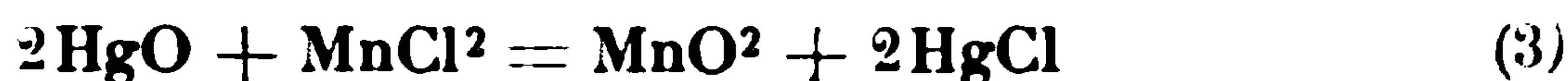
Le tableau suivant donne les valeurs de x, de y et de d calculé ; en regard nous rappelons la valeur de d déduite de l'analyse directe :

Masse de HgO employée	x en 0/0	y en 0/0	d calculé	d trouvé
0,005	100	0		
0,010	100	0		
0,015	91,3	8,7	0,0179	0,01841
0,018	83,3	16,7	0,0157	0,01666
0,024	67,5	32,5	0,0117	0,01251
0,027	60	40	0,0096	0,01040
0,030	46	54	0,0078	0,00876

Le diagramme présente un point anguleux B qui correspond dans le cas particulier considéré à une masse de HgO voisine de

$0^{mol},03$. A partir de là, la proportion de $HgCl^2$ formé diminue rapidement quand celle de HgO croît, il en de même de la masse de $MnCl^2$.

On ne peut attribuer cette diminution brusque de $HgCl^2$ à une troisième réaction qui donnerait lieu à la formation de bioxyde de manganèse.



$$2HgO + MnCl^2 = MnO^2 + 2HgCl \qquad (3)$$

Un calcul, conduit comme précédemment pour déterminer les masses x, y et z de HgO réagissant suivant les trois réactions citées. ne donne aucun résultat d'accord avec l'expérience.

Si l'on remarque que la proportion de sublimé augmente avec la masse de HgO utilisée, que ce sublimé se dissout grâce à la présence du chlorure manganeux dont la proportion décroît, on s'explique aisément le point anguleux présenté par la courbe. Ce point coïncide avec l'apparition d'une nouvelle phase solide ($HgCl^2$ cristallisé) dans le mélange étudié.

Ce n'est pas pour cette seule raison que les ordonnées de la courbe ED diminuent rapidement quand la masse de HgO croît, il faut encore considérer que ce corps s'unit en proportion croissante avec $HgCl^2$ pour donner les différents oxychlorures : $2\,HgCl^2HgO$-$HgCl^2.2HgO$-$HgCl^2.4HgO$ en équilibre avec des solutions de moins en moins concentrées en $HgCl^2$.

Pour étudier l'influence de la concentration de la solution de $MnCl^2$, nous avons recommencé les mêmes expérience, d'une part, avec une solution normale de $MnCl^2$, d'autre part, avec une solution à $2^{mol},62$ par litre. Pour comparer les résultats avec ceux qui ont été donnés plus haut il suffit de multiplier les masses de HgO utilisées et les masses de sublimé trouvées par le rapport des concentrations des liqueurs employées puisque l'on opère toujours avec 20 centimètres cubes.

Dans le cas de la liqueur normale le multipiicateur sera : 1,455 et dans le cas de la liqueur à $2^{mol},62$ le quotient de 1,455 par 2,62 soit 0,555. Les tableaux suivants donnent les nombres ainsi transformés :

Cas de la solution normale.

Masse de HgO employée	Masse de $HgCl^2$ trouvée
0,0145	0,00727
0,0218	0,01006
0,0291	0,01182
0,0364	0,01266
0,0436	0,00990
0,0582	0,00495
0,0727	0,00364

En utilisant la même échelle que plus haut, on construit à l'aide de ces nombres la ligne OABD' qui coïncide à peu près avec la partie OAB de la ligne considérée plus haut. Le point anguleux B correspond à une valeur plus grande de la masse de HgO.

Toutes choses égales en présence d'une plus grande quantité

d'eau la fraction de HgO qui donne lieu à la production de Mn^3O^3 est plus considérable.

Cas de la liqueur à 2mol,62 par litre.

Masse de HgO employée	Masse de $HgCl^2$ trouvée
0,0028	0,00133
0,0055	0,00233
0,0083	0,00317
0,0110	0,00450
0,0138	0,0051
0,0165	0,00561
0,0220	0,00270
0,0275	0,00171

Ces nombres permettent de construire, toujours avec la même échelle, la ligne OB″D″. La partie OB″ quitte plus vite la tangente à l'origine et atteint la ligne ON de coefficient angulaire 1/3. Il y a donc surtout formation de sesquioxyde de manganène suivant la réaction (2). Le point anguleux B″ se produit pour une masse de HgO beaucoup plus faible qu'avec les autres solutions plus étendues.

Action du protoxyde de manganèse sur le chlorure mercurique.

Sur une solution aussi concentrée que possible de chlorure mercurique à la température du laboratoire nous avons fait agir des quantités variables de protoxyde de manganèse. Nous avons toujours opéré avec 20 centimètres cubes de liqueur dans des tubes scellés vides de gaz.

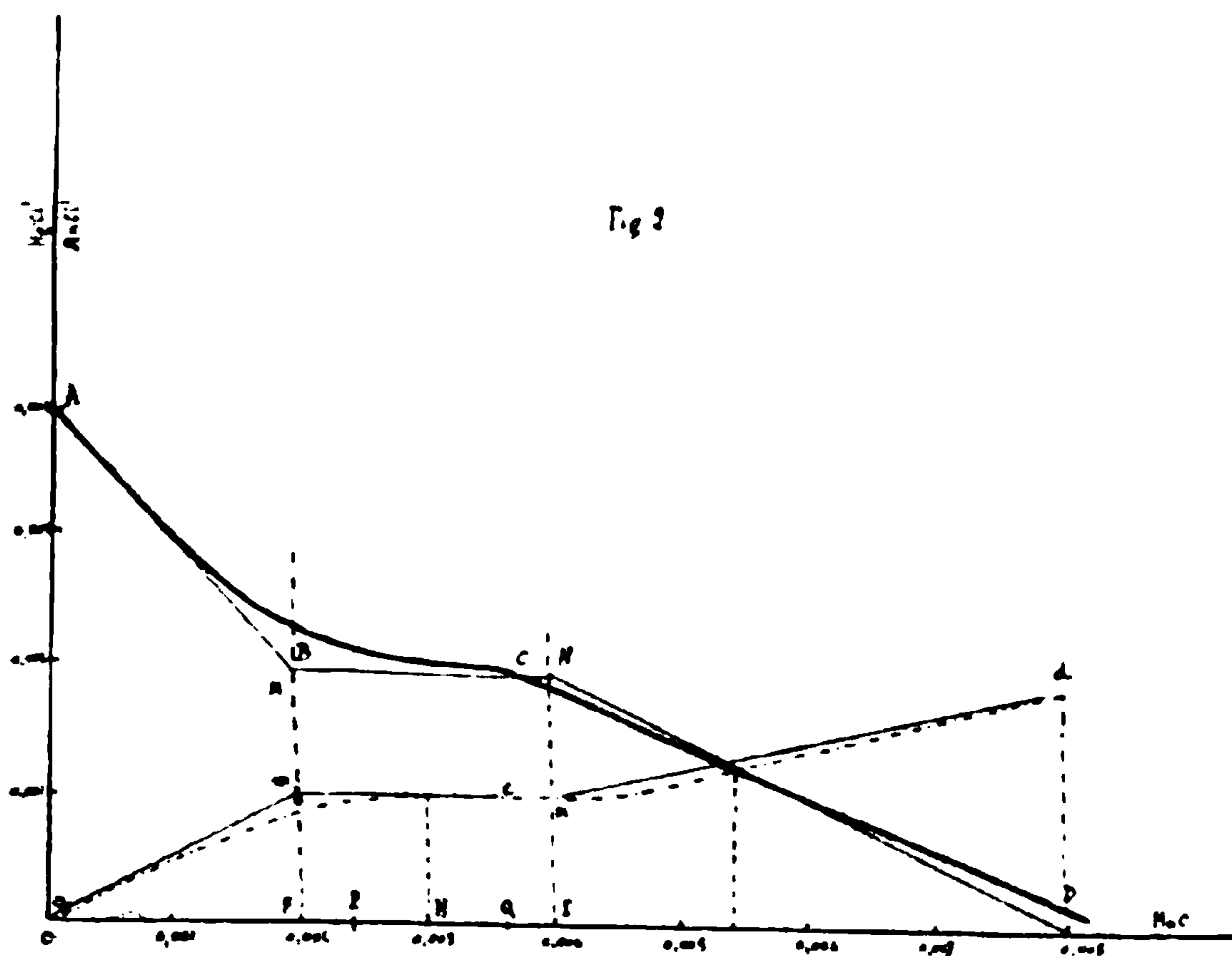
Quand l'équilibre chimique est réalisé on ouvre chaque tube pour y doser le chlorure mercurique restant et le chlorure manganeux produit.

La solution de sublimé renfermait par litre 0mol,199 et chaque tube 0mol,00398 mol. Les résultats des analyses sont indiqués dans le tableau suivant :

Masse de sublimé : 0,00398 mol.

Masse de MnO en mol.	Masse de $HgCl^2$ en mol.	Masse de $MnCl^2$ en mol.
0,0005	0,00336	0,00027
0,001	0,00280	0,00051
0,0015	0,00251	0,00076
0,0020	0,00230	0,00084
0,0030	0,00206	0,00084
0,0040	0,00180	0,00105
0,0050	0,00138	0,00110
0,0060	0,00097	0,00138
0,0080	0,00006	0,00184

Si l'on porte en abscisses les masses de MnO, en ordonnées les masses de $HgCl^2$ et de $MnCl^2$ données par l'analyse on a les deux lignes ABCD et abcd représentées par le diagramme (*fig.* 2).



Voyons comment on pourrait construire le diagramme théorique en supposant les réactions totales et produisant successivement les différents oxydes de manganèse.

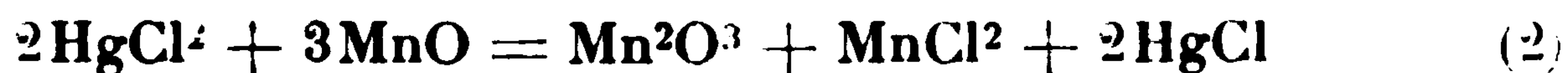
Pour les masses faibles de MnO l'action oxydante du sublimé peut mener au bioxyde :



$$2HgCl^2 + 2MnO = MnCl^2 + MnO^2 + 2HgCl \qquad (1)$$

Il se produit une molécule de chlorure manganeux quand il disparaît deux molécules de MnO et deux molécules de sublimé ; la proportion de $MnCl^2$ doit croître proportionnellement avec celle de MnO et on doit avoir la droite OM de coefficient angulaire 1/2, celle de $HgCl^2$ doit décroître comme les ordonnées de la droite AM de coefficient angulaire-I.

Quand le nombre de molécules de MnO dépasse la moitié du nombre de molécules de $HgCl^2$ il faut admettre que l'oxydation moins poussée donne du sesquioxyde :



$$2HgCl^2 + 3MnO = Mn^2O^3 + MnCl^2 + 2HgCl \qquad (2)$$

On a donc les mêmes masses de chlorure manganeux produit et de sublimé utilisé pour 2MnO ou pour 3MnO si l'on admet que dans le premier cas il se produit uniquement du bioxyde et dans le second, du sesquioxyde.

Soit un tube dans lequel la quantité de MnO correspond au point P, compris entre F (nombre de mol. de MnO moitié du nombre de mol. de $HgCl^2$) et H (nombre de mol. de MnO égal aux 3/4 du nombre de mol. de $HgCl^2$), il est facile de montrer que si les quantités de protoxyde qui réagissent suivant les réactions (1) et (2) sont entre elles comme les longueurs PF et PH les masses de $HgCl^2$ et de $MnCl^2$ seront indépendantes de la position de P.

Avec des masses encore plus grandes de MnO on aura :



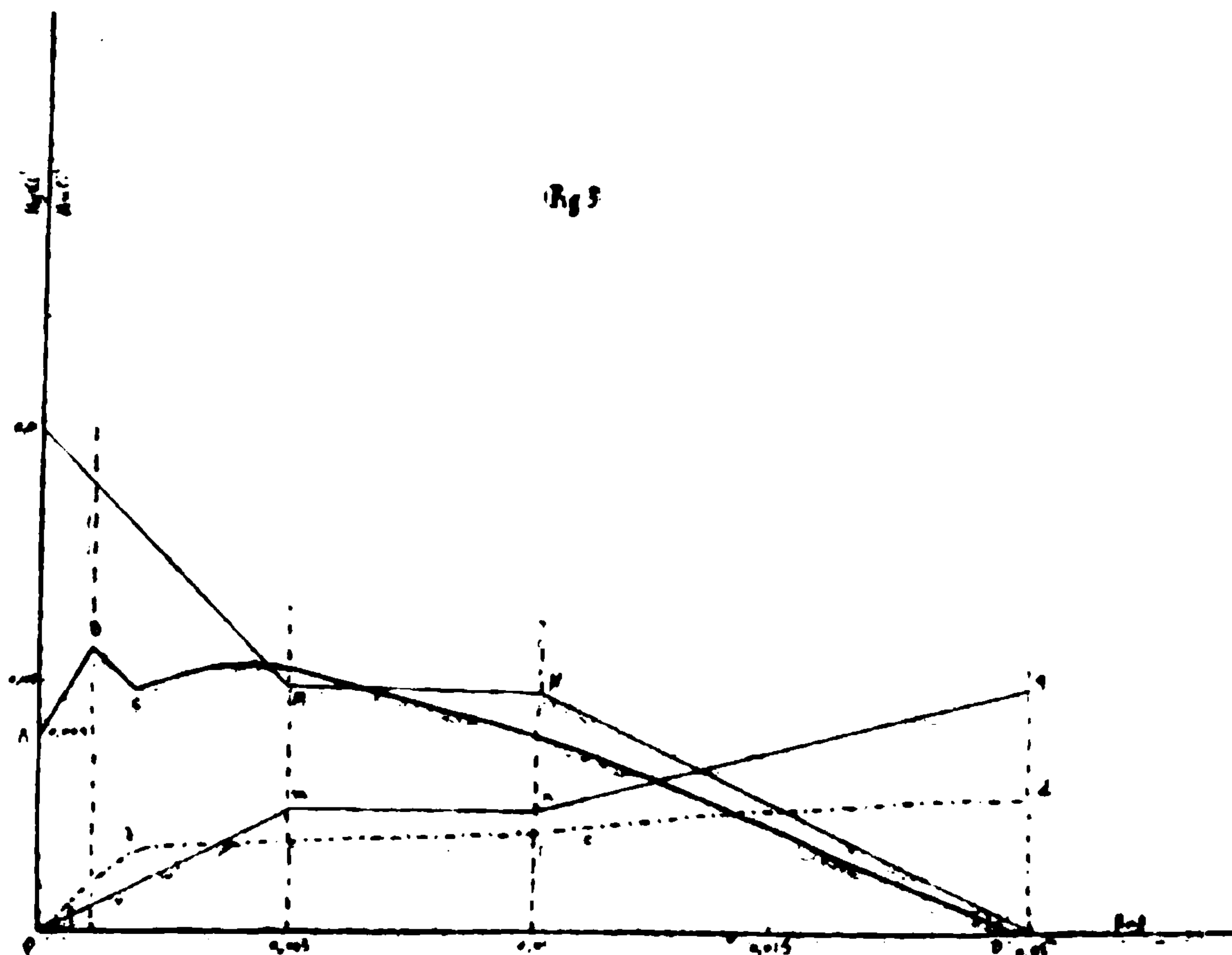
$$2HgCl^2 + 4MnO = Mn^3O^4 + MnCl^2 + 2HgCl \qquad (3)$$

La masse de $MnCl^2$ produite et celle de HgCl utilisée sont encore les mêmes que précédemment. On montrerait comme précédemment aussi qu'un mélange représenté par le point Q donnera encore les mêmes résultats, pourvu que les fractions de protoxyde qui réagissent suivant les deux réactions (2) et (3) soient entre elles comme les longueurs Ql et OH.

Enfin supposons que le nombre de molécules de MnO dépasse celui des molécules de sublimé, la réaction (3) a lieu seule et on voit aisément que le nombre de mol. de $HgCl^2$ diminue comme les ordonnées d'une droite de coefficient angulaire $-1/2$, le nombre de mol. de $MnCl^2$ croît comme les ordonnées d'une autre droite de coefficient angulaire $1/4$.

Si nous comparons les deux diagrammes (*fig.* 2) nous constatons que la différence est assez faible.

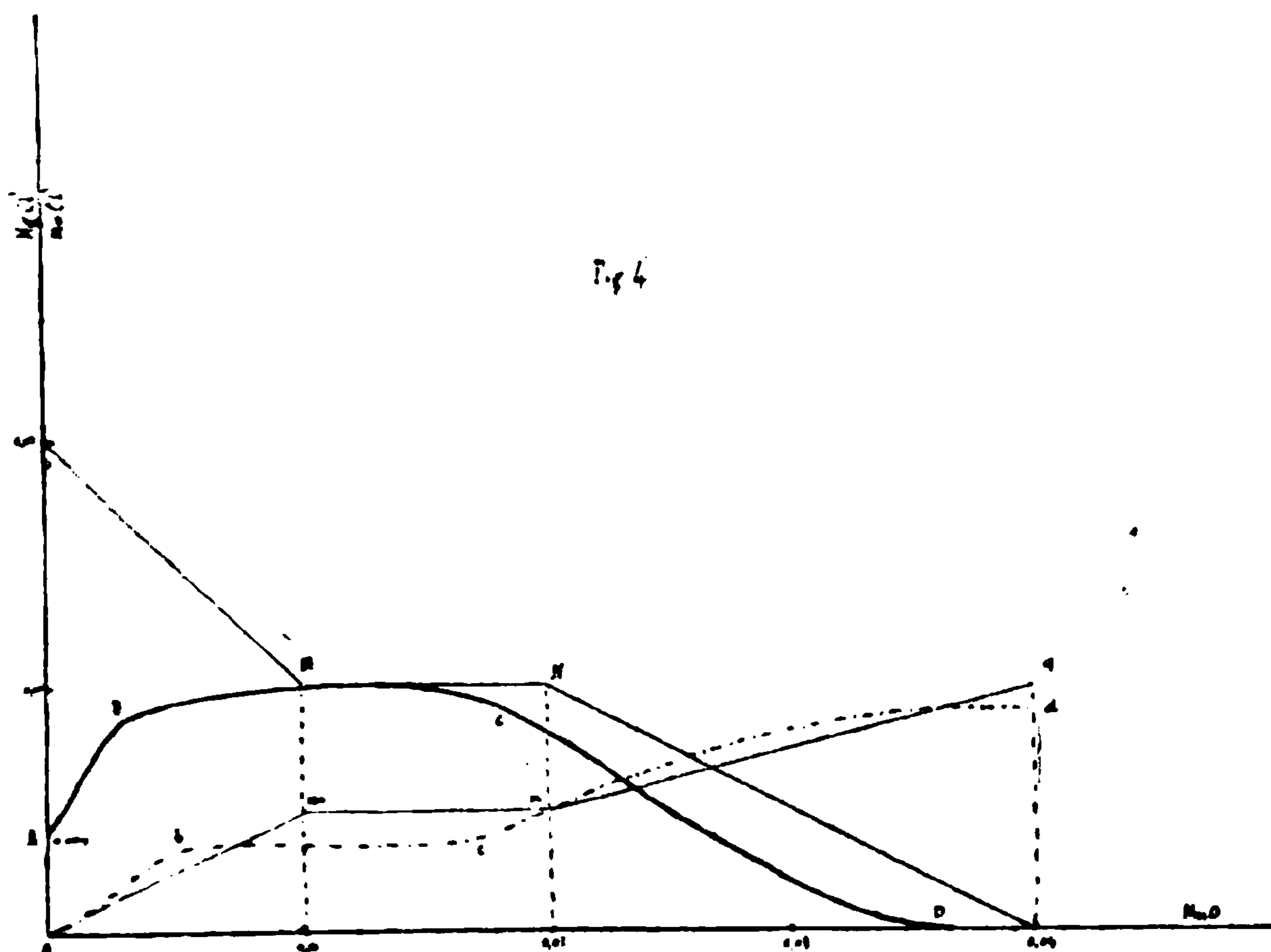
Nous avons encore fait la même étude avec une masse toujours la même de $HgCl^2$ en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour la dissoudre entièrement, par exemple nous avons mis dans chaque tube $0^{mol},01$ de sublimé et 20 cc. d'eau puis de poids variés et connus de MnO. Comme dans 20 centimètres cubes d'eau on ne peut dissoudre que $0^{mol},004$, les tubes renfermaient donc initialement 3 phases. Les résultats d'expériences ont permis le tracé du diagramme (*fig.* 3) à une échelle 2,5 fois plus petite que pour le diagramme précédent.



La dose de $MnCl^2$ pour une masse nulle de MnO étant $0^{mol},004$, la ligne part du point A, elle s'élève ensuite suivant AB. Il y donc attaque du sublimé par le protoxyde de manganèse, production de chlorure manganeux et la solution de ce corps dissout une plus

grande quantité de sublimé que l'eau pure. Le point anguleux B marque la disparition de la phase $HgCl^2$ solide. La ligne BCD a encore la forme générale du diagramme théorique. La limite C de la formatiou de MnO^2 pur est bien à gauche de l'ordonnée qui se rapporte à 0^mol,005 de MnO, la ligne obcd qui se rapporte à $MnCl^2$ n'a plus qu'un vague rapport avec la ligne théorique.

Enfin nous avons refait les déterminations en partant de 0^mol,02 de $HgCl^2$ et construit le diagramme avec une échelle 5 fois plus petite que celle que nous avons employée dans le premier cas (*fig.* 4) les deux lignes ABCD et Obcd sont encore plus déformées que précédemment.



Les deux études que nous venons de résumer montrent bien la propriété oxydante du chlorure mercurique qui passe à l'état de calomel et la facile oxydabilité de l'oxyde manganeux qui peut donner suivant les cas les oxydes : Mn^3O^4–Mn^2O^2–MnO^2 ou des hydrates.

Action de l'oxyde mercurique sur le chlorure ferreux.

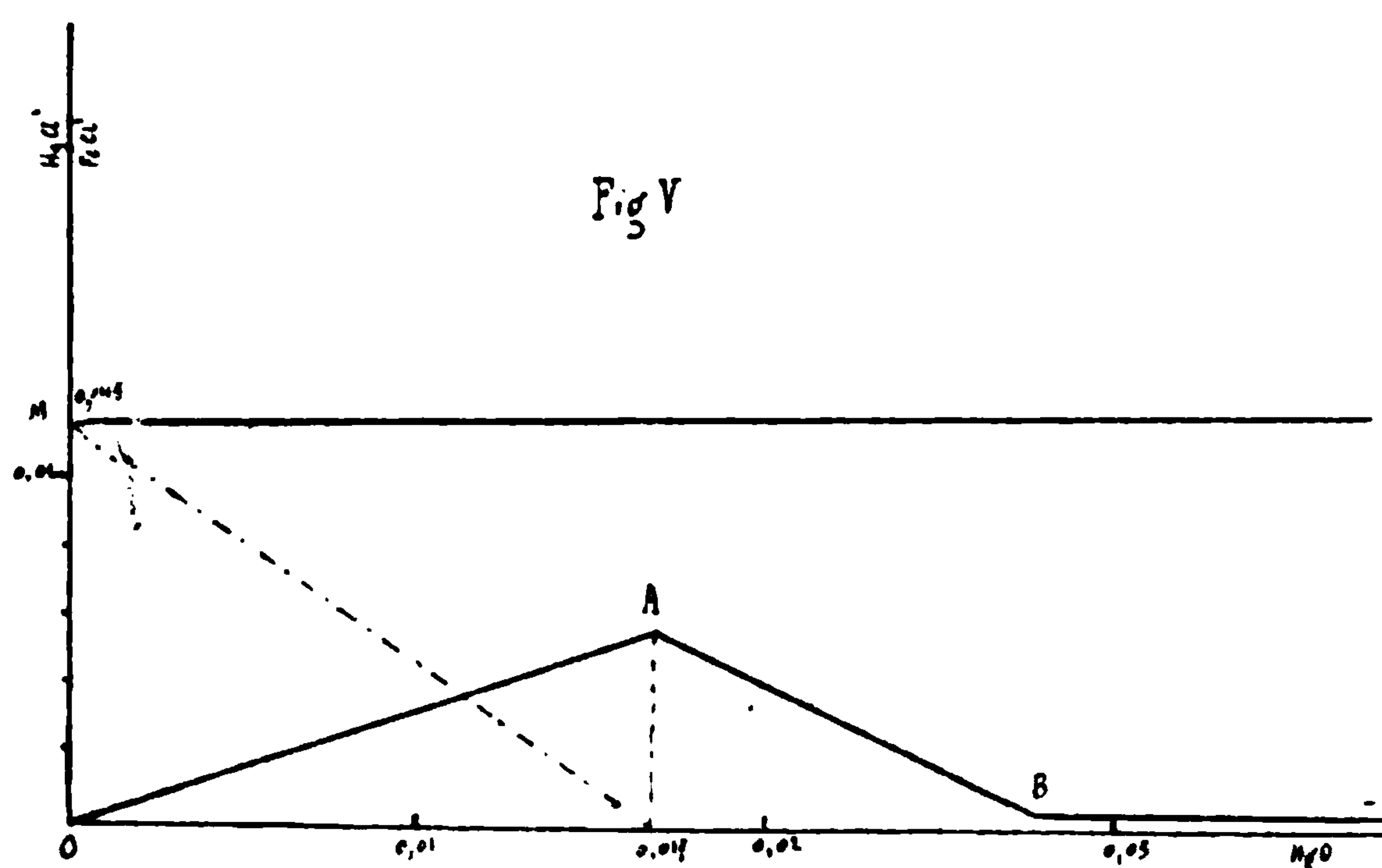
Les résultats de cette étude sont beaucoup plus simples et montrent que dans les conditions des expériences il ne peut se produire que du sesquioxyde Fe^2O^3.

En introduisant dans les tubes 20 cc. d'une solution de chlorure ferreux à 0^mol,575 par litre, soit 0^mol,0115 et des quantités variables de HgO, nous avons obtenu les nombres du tableau suivant :

Masse de HgO en mol.	$HgCl^2$ en mol.	$FeCl^2$ en mol.
0,003	0,0009	0,0095
0,005	0,0017	0,0079
0,0075	0,0024	0,0061
0,010	0,0034	0,0045
0,0125	0,0041	0,0025

Masse de HgO en mol.	$HgCl^2$ en mol.	$FeCl^2$ en mol,
0,015	0,0048	0,0013
0,017	0,0057	0,0002
0,0185	0,0043	0
0,020	0,0038	0
0,0225	0,0026	0
0,025	0,0014	0
0,030	0,0004	0
0,035	0,0005	0
0,040	0,0005	0

Le diagramme correspondant est représenté (*fig.* 5), il est composé de droites ; la droite OA a pour coefficient angulaire 1/3, ses



ordonnées donnent le nombre de mol. de chlorure mercurique produites par le nombre de mol. de HgO correspondant aux abscisses, la réaction est donc la suivante et elle est totale :



$$2FeCl^2 + 3HgO = Fe^2O^3 + HgCl^2 + 2HgCl \qquad (I)$$

La quantité maximum de HgCl : $0^{mol},0057$ mol. peut être en solution car il reste suffisamment de chlorure ferreux $0^{mol},0002$. La ligne AB correspond à la combinaison de l'oxyde de mercure avec le chlorure mercurique pour produire l'oxychlorure $2HgO\ HgCl^2$, c'est pourquoi cette ligne a pour coefficient angulaire 1/2. A partir de B la masse d'oxyde est suffisante pour permettre la formation de l'oxychlorure $4HgO.HgCl$ et il reste en solution une quantité très faible de sublimé.

En résumé, ces études mettent bien en évidence les propriétés oxydantes du sublimé et les conditions dans lesquelles les oxydes variés du manganèse prennent naissance, soit par action directe du chlorure manganeux sur l'oxyde mercurique soit dans l'action inverse de l'oxyde manganeux sur le chlorure mercurique. Dans le cas du fer elles montrent que dans des conditions analogues un seul oxyde se produit. c'est Fe^2O^3.

N° 19. — Formation du bromure de monomercurammonium HgH^2NBr et du bromure de dimercurammonium Hg^2NBr; par M. Maurice FRANÇOIS.

(6.1.1930.)

Poursuivant l'étude d'un parallélisme entre les propriétés des composés $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$ d'une part et celles du composé $HgI^2.2NH^3$ au point de vue de la formation des dérivés ammoniés du mercure, j'ai entrepris l'étude de l'action de la solution d'ammoniaque sur $HgBr^2.2NH^3$ et sur $HgCl^2.2NH^3$. Pareille étude avait été faite sur $HgI^2.2NH^3$ et avait montré que l'action de l'ammoniaque concentrée sur $HgI^2.2NH^3$ conduit à la formation de l'iodure de dimercurammonium Hg^2NI et que l'action est limitée et réversible (1).

M. Gaudechon a constaté des états d'équilibre et des actions inverses dans l'étude qu'il a faite des bromures et chlorures de mercurammonium (2); mais les actions limitées et les actions inverses ont été déterminées en faisant agir l'eau et non l'ammoniaque sur les substances.

Pouvant employer la solution d'ammoniaque à un titre quelconque, j'ai choisi l'ammoniaque concentrée pour les deux motifs suivants : *a*) L'action sur $HgI^2.2NH^3$ ayant été étudiée au moyen de l'ammoniaque concentrée, il sera possible d'établir des comparaisons entre les façons dont se comportent les composés $HgI^2.2NH^3$; $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$, vis-à-vis de ce réactif; *b*) par expérience, l'ammoniaque concentrée, après qu'elle s'est chargée, du fait de la décomposition qu'elle exerce, d'iodure, chlorure ou bromure d'ammonium, manifeste vis-à-vis des dépôts un pouvoir dissolvant très favorable à la formation de corps cristallisés. Or, la production de dérivés ammoniés à l'état cristallisé est un but que l'on doit s'efforcer d'atteindre.

Il est certain qu'une solution d'ammoniaque beaucoup moins concentrée aurait permis d'obtenir des états d'équilibre et des réactions inverses; il était difficile de prévoir la chose avant l'expérience.

Il est facile de se rendre compte que l'action de l'ammoniaque concentrée sur le composé $HgBr^2.2NH^3$ donne naissance au bromure de dimercurammonium Hg^2NBr par une action limitée et réversible. Cette facilité vient de ce que le composé $HgBr^2.2NH^3$ est blanc et le composé Hg^2NBr d'un beau jaune serin.

Si, en effet, on introduit dans un flacon 10 grammes du composé d'addition $HgBr^2.2NH^3$ et 1000 cc. d'ammoniaque concentrée ($D = 0,922$) et si on conserve le mélange pendant 15 jours en agitant fréquemment, on peut voir que le dépôt, qui devrait être constitué uniquement par du bromure de dimercurammonium

(1) FRANÇOIS, *C. R.*, 1900, t. 130, p. 332.

(2) GAUDECHON. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Paris, 1910.

jaune, est constitué par un mélange de matière blanche et de matière jaune et qu'il reste tel, quelle que soit la durée du contact; en même temps, l'analyse du liquide montre que celui-ci s'est chargé de bromure d'ammonium dissous.

Inversement, vient-on à faire agir sur 10 grammes de bromure de dimercurammonium jaune bien pur un litre d'ammoniaque concentrée contenant en dissolution 30 grammes de bromure d'ammonium et maintient-on le contact pendant 15 jours en agitant de temps en temps, on voit le bromure de dimercurammonium jaune se transformer en une matière blanche, tandis que la teneur du liquide en bromure d'ammonium baisse.

C'est là un résultat global qu'il était indispensable d'indiquer.

Toutefois, si l'on étudie de plus près l'action de l'ammoniaque sur le composé $HgBr^2.2NH^3$, on voit qu'elle n'est pas si simple que l'on pouvait croire. C'est ce que montrent les deux expériences préalables suivantes :

α. — On introduit dans un flacon à émeri d'un litre (flacon 1) 2 grammes du composé $HgBr^2.2NH^3$ parfaitement pulvérisé et un litre d'ammoniaque concentrée; on agite de temps à autre pendant 15 jours. On voit le composé $HgBr^2.2NH^3$, qui est blanc et pratiquement insoluble, se transformer intégralement en une substance jaune serin, également insoluble qui est le bromure de dimercurammonium Hg^2NBr d'après l'analyse.

β. — Mais, si l'on fait une seconde expérience en modifiant les proportions, c'est-à-dire en mettant dans un flacon à émeri (flacon 2) 10 gr. du composé $HgBr^2.2NH^3$ et 200 cc. d'ammoniaque concentrée puis agite plusieurs fois par jour pendant 15 jours, on constate ce qui suit. Par premier contact avec l'ammoniaque, le composé blanc $HgBr^2.2NH^3$ jaunit d'une façon très marquée et il est manifeste qu'il s'est transformé partiellement en Hg^2NBr. Ce ton jaune persiste pendant quelques heures, puis la matière insoluble redevient blanche et est encore d'un blanc pur à la fin des 15 jours. L'examen microscopique du dépôt ne montre pas trace du composé jaune Hg^2NBr et son analyse indique qu'il a pour composition HgH^2NBr.

A première vue, le fait est troublant et inattendu. Il n'est cependant pas impossible de l'interpréter.

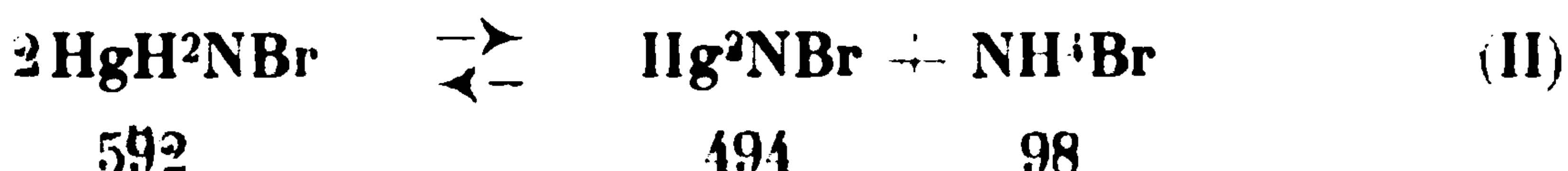
Si, dans le flacon 2, la formation du bromure de dimercurammonium Hg^2NBr se trouvait arrêtée, limitée, par l'accumulation dans le liquide de bromure d'ammonium provenant de cette formation même, si, en un mot, cet arrêt dans la formation de Hg^2NBr était dû à l'insuffisance du volume de l'ammoniaque, le dépôt serait nécessairement un mélange de Hg^2NBr et de $HgBr^2.2NH^3$; en plus, la composition de ce dépôt ne répondrait à aucun corps défini. Puisqu'il n'en est pas ainsi, il ne s'agit pas d'un phénomène de ce genre et il faut admettre (comme la suite le démontrera) que l'action de l'ammoniaque concentrée sur $HgBr^2.2NH^3$ se passe en deux temps. Dans le premier, qui correspond à de faibles volumes d'ammoniaque par rapport à $HgBr^2.2NH^3$, celui-ci se transforme en HgH^2NBr, c'est-à-dire en bromure de monomercurammonium blanc; dans le second, correspondant à de plus forts volumes d'ammoniaque, le bromure de monomercurammonium est transformé en

bromure de dimercurammonium jaune, terme ultime de la réaction.

Il est opportun de donner dès maintenant les équations qui représentent ces réactions et nous les écrirons comme réversibles :



$$\underset{394}{HgBr^2.2NH^3} \rightleftarrows \underset{296}{HgH^2NBr} + \underset{98}{NH^4Br} \qquad (I)$$



$$\underset{592}{2HgH^2NBr} \rightleftarrows \underset{494}{Hg^2NBr} + \underset{98}{NH^4Br} \qquad (II)$$

Si l'on fait réagir l'ammoniaque concentrée en grand excès et sans ménagements sur le composé $HgBr^2.2NH^3$, comme il a été fait dans le flacon 1, sans s'attacher à observer le composé intermédiaire, l'équation globale est :



$$\underset{788}{2HgBr^2.2NH^3} \rightleftarrows \underset{494}{Hg^2NBr} + \underset{294}{3NH^4Br} \qquad (III)$$

Ainsi, si l'on se base à la fois sur les résultats des deux expériences préliminaires et sur ce qui a été observé antérieurement dans l'action de l'ammoniaque concentrée sur le composé $HgI^2.2NH^3$, on doit s'attendre à voir les expériences projetées se dérouler comme il suit :

Le volume de l'ammoniaque étant très limité, le composé $HgBr^2.2NH^3$ se décomposera partiellement en donnant du bromure de monomercurammonium insoluble et du bromure d'ammonium soluble, qui s'accumulera dans le liquide. Lorsque la teneur en bromure d'ammonium dissous par litre aura atteint une certaine valeur P, la décomposition s'arrêtera. Inversement, l'ammoniaque concentrée contenant plus que P de bromure d'ammonium par litre, agissant sur le bromure de monomercurammonium HgH^2NBr, le ramènera à l'état de $HgBr^2.2NH^3$ avec abaissement de la teneur en bromure d'ammonium par litre et cette action inverse s'arrêtera lorsque la valeur P aura été atteinte.

Le volume de l'ammoniaque étant beaucoup plus élevé, on observera la transformation du bromure de monomercurammonium, d'abord formé, en bromure de dimercurammonium jaune insoluble et bromure d'ammonium dissous. Cette transformation se poursuivra jusqu'à ce que la teneur en bromure d'ammonium par litre ait atteint une certaine valeur Q. Inversement, une solution de bromure d'ammonium dans l'ammoniaque concentrée contenant plus que Q de bromure d'ammonium par litre (mais inférieure à P) attaquera le composé jaune Hg^2NBr et le ramènera à l'état de HgH^2NBr, jusqu'à ce que la valeur Q soit atteinte.

Si, dans l'action inverse, la teneur en bromure d'ammonium par litre dépassait P, on ne reproduirait évidemment pas HgH^2NBr, mais bien $HgBr^2.2NH^3$.

Les choses se sont passées ainsi, mais il a fallu certains tâtonnements pour trouver la constance de composition des liquides

correspondant à la transformation de $HgBr^2.2NH^3$ en HgH^2NBr. parce que le volume d'ammoniaque nécessaire à cette transformation est extrêmement faible et que, corrélativement, la quantité de bromure d'ammonium produite est très forte, fait inattendu.

Technique et méthode d'analyse. — Les expériences ont été conduites ainsi. On a commencé par se procurer une grande quantité du composé $HgBr^2.2NH^3$ préparé par action du gaz ammoniac sur le bromure mercurique sec. Ensuite, dans une série de 20 flacons, on a fait agir à température constante (20°) des volumes croissants d'ammoniaque concentrée, de densité 0,923, sur une quantité fixe du composé $HgBr^2.2NH^3$, en présence de billes de verre. Après 30 jours, pendant lesquels on a agité les flacons au moins une fois par jour, le liquide surnageant les dépôts a été filtré et on y a dosé le mercure et le brome, ce qui permet de constater si la composition de ces liquides reste constante pendant une période donnée, c'est-à-dire dans un certain nombre de flacons.

La quantité du composé $HgBr^2.2NH^3$ mise en œuvre était en principe de 100 grammes et elle est rapportée comme telle dans nos résultats. Elle a été réellement de 100 grammes pour les 5 premiers flacons; pour les autres, tout en respectant scrupuleusement les proportions, les quantités respectives de $HgBr^2.2NH^3$ et de l'ammoniaque ont été réduites.

Les volumes d'ammoniaque pure mis en œuvre ont été de 400, 600, 800, 1000 cc. pour les 4 premiers flacons, puis croissaient par deux litres à la fois jusqu'à 31 litres.

Pour l'analyse des liquides filtrés, j'ai opéré sur 20 cc. pour les 5 premiers flacons, sur 200 cc. pour les autres et ai rapporté au litre.

La méthode employée pour doser le mercure et le brome dans le liquide ammoniacal a été celle du zinc en limaille, légèrement modifiée. La prise d'essai est placée dans une fiole conique de 500 cc. On y fait tomber 1 gramme de limaille de zinc pur et abandonne 24 heures. La majeure partie du mercure est ainsi déplacée par le zinc en liqueur ammoniacale. Après les 24 heures, on ajoute 100 cc. d'eau et sature la liqueur ammoniacale jusqu'à acidité franche au moyen d'acide sulfurique au demi ajouté avec grande précaution, pour éviter un échauffement notable (3). On ajoute de nouveau 1 gramme de limaille de zinc et un troisième 24 heures plus tard. Pour la suite, on pratique comme il a été dit pour le dosage du mercure par le zinc en limaille (4), c'est-à-dire que le zinc, après lavage, est attaqué par l'acide chlorhydrique et abandonne un globule de mercure que l'on pèse, tandis que les liquides séparés du zinc sont précipités par l'azotate d'argent et donnent du bromure d'argent que l'on pèse également.

(3) La neutralisation immédiate du liquide par l'acide sulfurique donne naissance, surtout dans le cas des dérivés chlorés, à un précipité de dérivés ammoniés que le zinc n'attaque plus par la suite.

(4) FRANÇOIS, *Ann. chim.*, 1918, t. 10, p. 84.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Action de l'ammoniaque concentrée (D = 0.923) sur le composé $HgBr^2.2NH^3$ (température 20°).

N° d'ordre des flacons	$HgBr^2.2NH^3$ mis en œuvre en gr.	Ammoniaque en litres	Mercure trouvé par litre	Brome trouvé par litre	Couleur du dépôt
1	100	0,400	0,822	16,098	blanc
2	100	0,600	0,831	16,114	—
3	100	0,800	0,817	16,108	—
4	100	1	0,810	16,128	—
5	100	3	0,580	6,680	—
6	100	5	0,410	4,250	—
7	100	7	0,355	3,088	—
8	100	9	0,320	2,393	—
9	100	11	0,305	1,970	—
10	100	13	0,291	1,697	—
11	100	15	0,270	1,379	jaune
12	100	17	0,274	1,386	—
13	100	19	0,272	1,380	
14	100	21	0,275	1,389	—
15	100	23	0,274	1,385	—
16	100	25	0,250	1,181	—
17	100	27	0,235	1,136	—
18	100	29	0,225	1,089	—
19	100	31	0,220	1,070	—
20	100	40	0,120	0,740	—

On voit par l'examen des chiffres du tableau que la composition du liquide surnageant le dépôt est restée constante deux fois chiffres soulignés); une première fois pendant que le composé $HgBr^2.2NH^3$ se transformait en bromure de monomercurammonium HgH^2NBr blanc, une seconde fois pendant que le bromure de monomercurammonium HgH^2NBr blanc se transformait en bromure de dimercurammonium jaune. Pour la première période de composition constante, si le liquide avait subi une simple dilution, la teneur en brome total serait passée de 16gr,098 par litre à 6gr,43 pendant que le volume du liquide passait de 400 cc. à un litre, c'est-à-dire d'un volume à deux volumes et demie. Pour les flacons numérotés de 1 à 4, on a constaté de plus, par un examen microscopique du dépôt, que le composé $HgBr^2.2NH^3$, qui est amorphe, n'est que partiellement détruit et partiellement remplacé par HgH^2NBr, qui est cristallisé.

De même, pour la seconde période de composition constante des liquides, s'il s'était produit une simple dilution des éléments dissous, le brome total serait passé de 1gr,379 par litre à 0gr,899 quand le liquide passait de 15 litres à 23 litres. Un examen micros-

copique montre que la décomposition du bromure de monomercurammonium est limitée dans les flacons dont les liquides présentent une composition constante (flacons de 11 à 16).

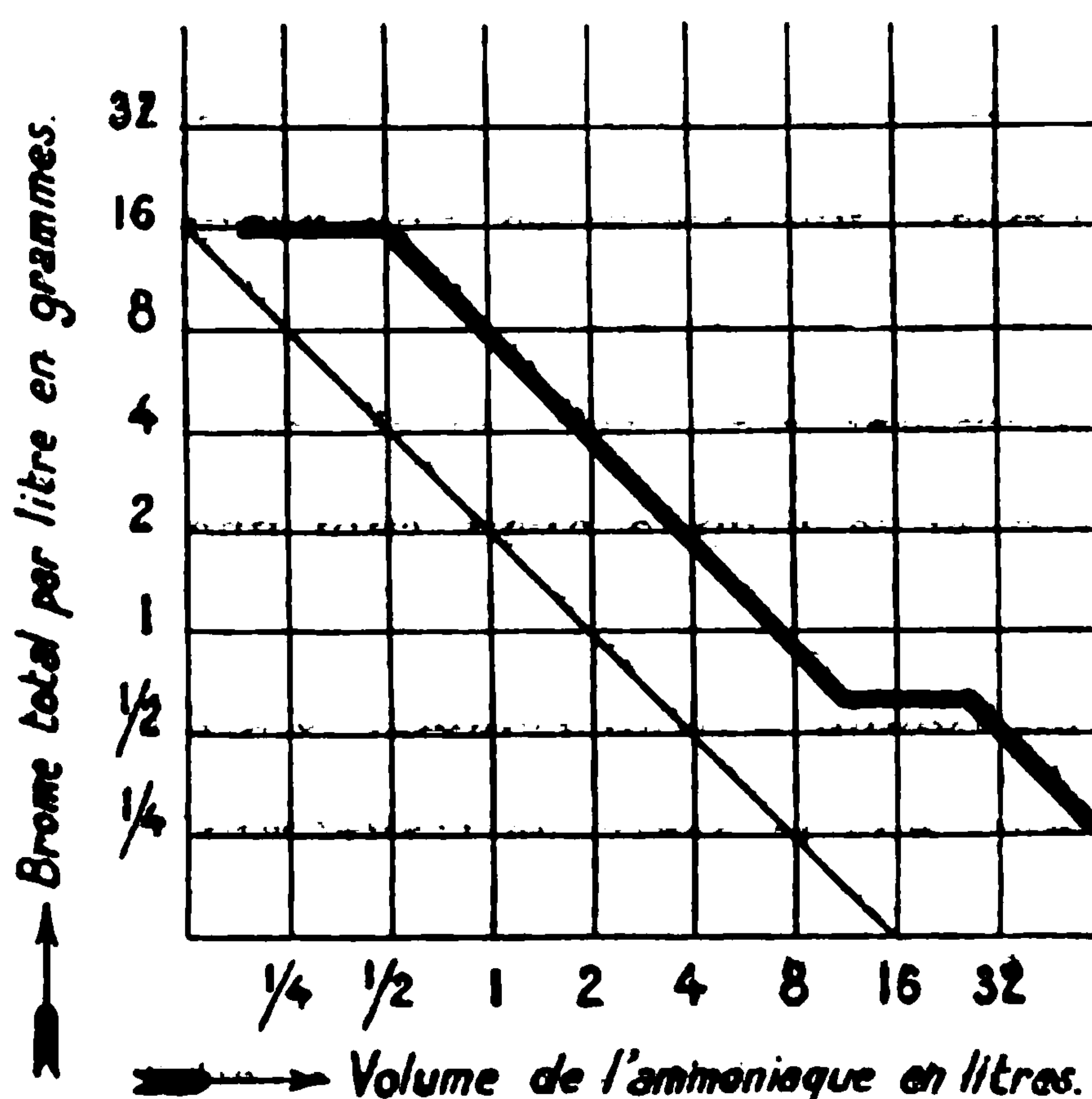
A noter enfin, ce qui est important et confirme la théorie, que l'analyse du dépôt des flacons 5 à 10 a montré qu'ils répondent à la formule HgH^2NBr, tandis que les dépôts des flacons 17 à 20 répondent à la formule Hg^2NBr.

Si l'on veut représenter ces résultats numériques par une courbe en portant en abscisses les volumes d'ammoniaque et en ordonnées les teneurs en mercure ou en brome par litre, on obtient bien pour les compositions constantes des lignes droites parallèles à la ligne des abscisses, mais les teneurs qui correspondent à une simple dilution des corps dissous dans les liquides sont représentées par une ligne courbe, ce qui ne représente pas les faits d'une façon satisfaisante.

J'ai choisi pour cette représentation un autre système de courbe, peut-être critiquable. En abscisses et en ordonnées, les chiffres croissent non en progression arithmétique, mais en progression géométrique et la courbe n'a pas de 0. Elle peut être prolongée indéfiniment dans les deux sens suivant les besoins. Sur une telle courbe, les chiffres expriment de simples dilutions, s'inscrivent suivant une ligne droite également inclinée sur les deux axes. tandis que les chiffres qui expriment une composition constante s'inscrivent suivant une ligne horizontale.

Ce système a le défaut de rapprocher de plus en plus les points servant à la construction de la courbe à mesure que les volumes de liquide augmentent, ce qui peut d'ailleurs être corrigé par l'agrandissement de la partie intéressante de cette courbe.

Nous donnons sous cette forme la courbe qui représente la teneur des liquides en brome total.



Action de l'ammoniaque concentrée (D = 0,922) sur 100 gr. du composé $HgBr^2.2NH^3$.

Les résultats que nous venons de donner sont des résultats bruts du fait que le liquide contient, en outre du bromure d'ammonium provenant des réactions exprimées par les équations I et II, du mercure auquel se trouve combiné une partie du brome que l'on pourrait désigner sous le nom de brome total.

Pour en dégager le bromure d'ammonium libre existant dans les solutions, il faut admettre que le mercure dissous existe, dans le cas de la première action limitée à l'état de $HgBr^2.2NH^3$, qui trouve dans la solution une quantité de bromure d'ammonium suffisante pour empêcher sa décomposition et que, dans la seconde action limitée, le mercure se trouve à l'état de HgH^2NBr également protégé contre toute décomposition par la teneur du liquide en bromure d'ammonium.

On calcule alors ce que le mercure dosé prend de brome, dans le premier cas, pour passer à l'état de $HgBr^2.2NH^3$; on déduit ce brome du brome total et on transforme par calcul le restant en bromure d'ammonium. On fait de même pour la seconde action limitée, en supposant cette fois le mercure dissous à l'état de HgH^2NBr.

On trouve ainsi que, pendant la transformation de $HgBr^2.2NH^3$ en HgH^2NBr, le liquide en équilibre contient 18gr,924 de bromure d'ammonium libre par litre et que, pendant la transformation de HgH^2NBr en Hg^2NBr, il en contient 1gr,566 (moyenne des résultats numériques).

ÉTUDE DE LA RÉVERSIBILITÉ

Il reste à démontrer que les deux réactions étudiées sont réversibles.

On ne peut évidemment le faire qu'en les étudiant séparément; c'est-à-dire en faisant agir dans une première expérience de l'ammoniaque contenant en solution une quantité suffisante de bromure d'ammonium sur le composé HgH^2NBr; dans une seconde opération, en faisant agir une solution convenable de bromure d'ammonium sur Hg^2NBr, toujours à la température de 20° :

1° *Action inverse. — Passage inverse de HgH^2NBr à $HgBr^2.2NH^3$.*

L'expérience a été pratiquée en une seule proportion.

On a fait agir, à la température de 20° et en agitant fréquemment, 50 cc. d'ammoniaque concentrée (D = 0,923) contenant 30 gr. de bromure d'ammonium par litre sur 10 gr. de bromure de monomercurammonium. Le contact a été prolongé 40 jours. Après ce temps, on a filtré le liquide surnageant le dépôt, puis analysé le liquide sur une prise d'essai de 20 cc. et rapporté les quantités au litre.

On a trouvé :

Mercure pour un litre	0 gr. 875
Brome total pour un litre	16 gr. 273

Ces chiffres sont aussi voisins que possible de ceux qui ont été trouvés dans l'expérience de décomposition.

Si on calcule la quantité de bromure d'ammonium libre par litre, en admettant, comme dans l'expérience de décomposition, que le mercure dissous est à l'état de $HgBr^2.2NH^3$, on trouve qu'au moment de l'équilibre, un litre de l'ammoniaque contient 19gr,076 de bromure d'ammonium libre.

Le bromure d'ammonium a donc passé de 30 gr. par litre à 19gr,076 et pris la valeur qui caractérisait l'état d'équilibre pendant la décomposition (18gr,924 pour la décomposition).

2° *Action inverse. — Passage inverse de Hg^2NBr à HgH^2NBr.*

L'expérience a été pratiquée sur 3 flacons en employant des solutions de bromure d'ammonium dans l'ammoniaque nettement différentes entre elles par la proportion de bromure d'ammonium par litre : soit 5 gr., 10 gr. et 15 gr. par litre.

Ces flacons contenaient respectivement.

Flacon I.

Bromure de dimercurammonium Hg^2NBr	25 gr.
Ammoniaque concentrée à 5 gr. de NH^4Br par litre	250 cc.

Flacon II.

Bromure de dimercurammonium Hg^2NBr	25 gr.
Ammoniaque concentrée à 10 gr. de NH^4Br par litre	250 cc.

Flacon III.

Bromure de dimercurammonium Hg^2NBr	25 gr.
Ammoniaque concentrée à 15 gr. de NH^4Br par litre	250 cc.

Après 40 jours de contact à la température de 20° et agitation fréquente, les liquides sont filtrés et analysés. A ce moment, le dépôt est constitué par un mélange de matière jaune et de matière blanche.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Mercure par litre	Brome total par litre
	gr	gr
Flacon I........................	0,282	1,390
Flacon II.......................	0,279	1,385
Flacon III......................	0,284	1,391

Ces chiffres sont fort voisins de ceux qui ont été obtenus dans l'étude de la décomposition limitée.

Si on calcule d'après ces chiffres la quantité de bromure d'ammonium libre par litre, en admettant que le mercure dissous était à l'état de bromure de monomercurammonium HgH^2NBr, on trouve qu'au moment où l'état d'équilibre est atteint dans cette action inverse, le litre de solution ammoniacale contient 1gr,564 de bromure d'ammonium libre, chiffre pratiquement identique à celui qui caractérisait la décomposition.

Ainsi, les trois solutions ammoniacales de bromure d'ammonium ont attaqué le bromure de dimercurammonium jaune en le rame-

nant à l'état de bromure de monomercurammonium et leur titre en NH^4Br s'est abaissé de 15 gr., 10 gr. et 5 gr. à $1^{gr},56$ par litre.

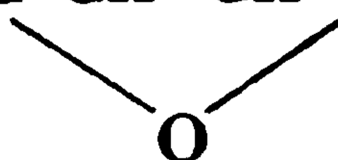
Cette étude des états d'équilibre, poursuivie également sur le composé $HgCl^2.2NH^3$ m'a permis d'obtenir à l'état de cristaux très nets le bromure de dimercurammonium Hg^2NBr et le chlorure de dimercurammonium hydraté $Hg^2NCl.H^2O$. Je me réserve la description de ces cristaux et l'indication de la façon de les obtenir.

N° 20. — Etude de la déshydratation d'un couple de γ-glycols éthyléniques stéréoisomères sous l'influence des ions H au sein de l'eau. Détermination de leur configuration spatiale; par MM. BOURGUEL et R. RAMBAUD.

(14.12.1929.)

Au cours d'expériences relatives à la cis-addition d'hydrogène sur la triple liaison, l'un de nous (1) avait été amené à étudier la fixation de ce gaz sur le tétraméthylbutine diol $(CH^3)^2{=}COH{-}C{\equiv}C{-}COH{=}(CH^3)^2$. On connaissait déjà les deux isomères éthyléniques correspondants, et M. Salkind qui les a découverts, proposait (2) d'attribuer la configuration cis à l'isomère α (F. = 76,5-77°), et la configuration trans à l'isomère β (F. = 69-69°,5). Or, par addition catalytique d'hydrogène, l'isomère β seul se produit. Ce fait, en contradiction absolue avec toutes les autres expériences du mémoire cité plus haut, nous a conduits à étudier à nouveau l'isomérie des deux tétraméthylbutine diols.

Expériences de M. Salkind. — Il avait constaté que les deux glycols pouvaient perdre une molécule d'eau pour donner le même oxyde interne $(CH^3)^2{=}C{-}CH{=}CH{-}C{-}(CH^3)^2$ en les chauffant soit avec



une solution d'acide sulfurique à 15 0/0 à 100°, soit avec du bisulfate de potasse à 140°, soit encore sous l'influence de traces d'iode à 120°. Il avait montré qu'en présence de cet halogène, l'isomère α donnait lieu facilement à la formation d'oxyde et concluait que cet isomère devrait être l'isomère cis.

Voici un résumé de quelques-unes de ses expériences : il chauffait 0,3 de glycol pendant 30 minutes à 120° avec des poids variables d'iode ; l'oxyde se volatilisait, il pesait le résidu :

Tableau des résultats :

Poids d'iode	$0^{gr},001$	$0^{gr},002$	$0^{gr},003$	
Résidu à partir de $0^{gr},3$ de. forme α	0,21	0,13	0,08	
forme β	0,28	0,27	0,21	
Rapport : $\frac{\text{vitesse de déshydratation } \alpha}{\text{vitesse de déshydratation } \beta}$	5,1	7,8	3,7	moy., 5,5

(1) Bourguel, *Bull. Soc. chim.*, t. **45**, p. 1067.
(2) Salkind, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 187.

Sur ce tableau nous avons ajouté le rapport des vitesses de déshydratation calculé d'après les nombres de Salkind en supposant la réaction monomoléculaire, c'est-à-dire le rapport $\frac{\log 1 - \frac{x_\alpha}{a}}{\log 1 - \frac{x_\beta}{a}}$.

Dans ces expériences un point nous avait immédiatement frappés : non seulement les 2 isomères peuvent donner une chaîne fermée, mais ils la donnent avec des vitesses du même ordre de grandeur, entre elles seulement comme 5 et 1. Ce fait est en contradiction avec le schéma de van t'Hoff et avec la façon dont se comportent normalement les isomères éthyléniques ; en général, un seul d'entre eux peut donner un composé cyclique, l'autre n'en donnant pas ou ne le donnant que très difficilement.

Déshydratation par les ions H. — Pour faire une étude quantitative du phénomène, la déshydratation doit être effectuée de manière à éviter la stéréomutation toujours à craindre avec les composés éthyléniques : SO^4H^2 ou le bisulfate sont à écarter à cause de leur action trop brutale et l'iode en tant que catalyseur de mutation

Nous avons alors trouvé que tous les acides, HCl en particulier, peuvent provoquer la perte d'eau dès la température ordinaire et au sein de l'eau en solutions très étendues, et en glycol et en acide.

Dans une solution à 15° contenant 15 gr. de glycol et environ 5 molécules d'HCl par litre, on voit le liquide se troubler au bout de quelques instants ; en même temps il prend l'odeur très caractéristique de l'oxyde ; puis une couche organique se sépare à la surface de l'eau.

Décantée, soigneusement séchée, elle distille à 102° ; son indice et sa densité sont $d_{14} = 0{,}812$, $n_D^{14} = 1{,}409$.

Or Salkind donne pour le γ-oxyde :

Température d'éb. = 102-102°5 $\quad d_0 = 0{,}8226 \quad d_{17} = 0{,}8093 \quad$ d'où $\quad d_{14} = 0{,}8117 \quad n_D^{14} = 1{,}4093$

Les 2 corps sont donc bien identiques.

Avec des solutions chlorhydriques $0{,}1n$, $0{,}01n$, $0{,}001n$ à 15°, la déshydratation a toujours lieu à la même température ; elle est seulement plus lente ; de la solution $0{,}1n$, nous avons retiré le même oxyde que précédemment.

Des solutions étendues d'acide sulfurique, phosphorique, acétique, oxalique, tartrique provoquent aussi à froid la formation d'oxyde. Elle a encore lieu dans un milieu tampon de p_H 6,3 ; mais, comme elle est devenue très lente, nous avons opéré à 89°.

Par contre en solution basique, le glycol reste intact, même si on chauffe longuement à 100°.

Il est donc vraisemblable que ce sont les ions H communs à tous les acides qui catalysent la déshydratation des formes α et β du tétraméthylbutènediol.

Ce phénomène est curieux : si on sait en effet que les ions H catalysent la fixation d'une molécule d'eau sur le saccharose, les glucosides, les éthers, les nitriles, etc., on n'a point l'habitude de

les considérer comme favorisant la réaction contraire; d'autre part la perte d'eau a lieu dans des solutions où le nombre des molécules d'eau est très grand par rapport au nombre des molécules organiques (dans certaines expériences il est de 4800 contre 1).

Toutefois il n'est pas nouveau. On voit souvent l'acide sulfurique à 15 ou 25 0/0 déshydrater à l'ébullition des alcools secondaires ou tertiaires; on ne peut cependant attribuer cette déshydratation à l'action particulière du radical SO^4 puisque cette action se produit quelquefois avec d'autres acides étendus. C'est ainsi que Bouchardat et Voiry (3) passaient de la terpine au terpinéol en la chauffant avec de l'acide sulfurique au 1/1000e; on utilise les acides HCl ou PO^4H^3 à la teneur de quelques grammes par litre, pour produire cette réaction dans l'industrie; Henry (4) a montré que le glycol saturé correspondant aux nôtres donne, déjà à froid, l'oxyde saturé par l'action de l'acide sulfurique dilué; Wallach (5) transforma à 100° en 30 minutes du terpinéol en terpinolène par une solution d'acide oxalique à 30 0/0.

Nous nous sommes proposés d'une part d'appliquer cette action catalytique à la détermination de la configuration spatiale des deux isomères α et β, d'autre part de démontrer, par une étude quantitative de l'influence de la concentration en ions H, qu'il s'agissait bien d'un phénomène de catalyse par ces ions.

Notre mémoire sera donc divisé en trois parties;

Dans la 1re, nous exposerons la technique employée pour étudier quantitativement la déshydratation et nous exposerons les résultats obtenus avec le glycol β.

Dans la 2e, nous étudierons le glycol α et nous comparerons les 2 isomères ce qui nous amènera à admettre que β est cis, que l'isomère trans est un nouveau composé γ fondant à 101° et que α n'est qu'une solution solide de β et de γ. Nous ferons alors l'étude de γ.

Dans la 3e, nous étudierons l'influence de la concentration en ions sur la déshydratation du glycol β.

1re Partie : Etude de la déshydratation de la forme β.

La préparation des cristaux β a été décrite dans un mémoire récent (1); rappelons qu'ils proviennent de la réduction catalytique du glycol acétylénique en présence de palladium colloïdal; les échantillons les plus purs fondent à 70,7-71°.

Technique des mesures. — L'étude quantitative de la réaction exige la connaissance à chaque instant de la teneur d'une solution aqueuse en glycol. Nous avons dû rejeter la méthode simple qui consiste à peser le résidu sec après évaporation de la solution; d'abord elle est trop longue et surtout elle est accompagnée de pertes notables de substance.

Nous avons adopté une méthode de titrimétrie volumétrique qui revient à doser par le brome le nombre de doubles liaisons présentes

(3) Bouchardat et Voiry, *Bull.* (2), t. 47, p. 870.
(4) Henry, *C. R.*, t. 143, p. 496.
(5) Wallach, *Ann. d. chim.*, 1893, t. 275, p. 106.

dans la solution. On produit pour cela une quantité calculée de brome naissant au moyen d'une liqueur titrée de bromate de potassium en présence de bromure et d'acide sulfurique, puis on dose l'excès de brome.

Nous nous sommes finalement arrêtés au mode opératoire suivant : dans une fiole rodée, la solution de glycol neutre ou basique est portée à environ 30°. On ajoute n cm³ d'une solution de bromate correspondant à N atomes de brome par litre, puis quelques grammes de bromure de potassium cristallisé. On prépare par ailleurs un volume d'une solution d'acide sulfurique au 1/20ᵉ, correspondant à la quantité plusieurs fois nécessaire ; on l'ajoute goutte à goutte. Lorsque la couleur jaune persistante du brome apparaît, on verse l'excès d'acide, on bouche la fiole, et on attend quelques minutes. On introduit ensuite un excès d'iodure de potassium en évitant toute perte de brome, on rebouche, on agite pour absorber quelques vapeurs de brome et on titre par une liqueur d'hyposulfite. S'il faut n cm³ de cette dernière correspondant à M atomes d'iode par litre, le nombre de molécules de glycol est $\frac{nN - mM}{2 \times 1000}$ et leur poids $\frac{nN - mM}{2 \times 1000} \times 144$ grammes.

L'expérience montre que ce mode opératoire est précis et fidèle, et que le glycol fixe bien deux atomes de brome par molécule comme l'ont montré de nombreuses expériences dont voici deux exemples :

Poids du glycol	BrO^3K 0,238 n	$S^2O^3Na^2$ 0,207 n	Calculé
0,1445	10	1,80	0,1442
0,1767	15	5,38	0,176

Détermination de la courbe et de la vitesse de déshydratation en solution HCl 0,1 n.

A priori le glycol β devait perdre une molécule d'eau suivant la loi des réactions monomoléculaires. L'expérience l'a vérifié.

Nous avons déterminé le coefficient de vitesse de la manière suivante : on prépare 100 cm³ d'une solution contenant 50 cm³ d'HCl 0,2n et 50 cm³ d'une solution saturée en glycol préparée une fois pour toutes à raison de 28gr,3 par litre, 7 ballons de 90 cm³ bouchés, contenant chacun 10 cm³ de la solution précédente (soit 0gr,1415 de glycol en solution décinormale en HCl) sont immergés au même moment dans l'eau d'un thermostat maintenu à température constante au 1/10ᵉ de degré près. Les 30 cm³ restant servent à vérifier les titres initiaux en glycol et en acide.

De temps en temps on retire un ballon et on alcalinise le contenu pour arrêter la réaction. Pour doser le glycol restant, il faut faire disparaître l'oxyde qui possède lui aussi une double liaison. Comme il est volatil, on l'entraîne à la vapeur d'eau en faisant bouillir

quelques minutes sous vide le liquide du ballon ; en prenant quelques précautions, on évite toute perte de glycol.

Il faut s'assurer ensuite que l'oxyde est parti en totalité : on admet qu'il n'en reste plus quand le contenu du ballon est devenu inodore, son odeur très forte servant à déceler sa présence.

On peut d'ailleurs prolonger alors un peu l'ébullition ; nous avons en effet constaté que cet entraînement à la vapeur d'eau sous vide peut durer 10 minutes sans occasionner de perte de glycol.

Correction initiale. — Les ballons ne prennent pas immédiatement la température du thermostat ; il faut 5 minutes environ pour que la différence atteigne 1/10e de degré ; ce n'est donc qu'au bout de ce temps que la vitesse a pris sa valeur correcte.

Nous avons tenu compte de ce trouble initial par une correction dont voici le principe : un thermomètre est placé dans un des ballons et on note la température toutes les 15 secondes ; la température initiale étant 18°, celle du thermostat 50°, on a eu :

Temps	Température	Temps	Température	Temps	Température
0s	18°	60s	41°7	120s	47°5
15	25,5	75	43,5	150	48
30	31	90	45		
45	36	105	46,5		

On construit la courbe correspondante (courbe I, fig. 1) de l'élévation de température en fonction du temps ; elle obéit à la loi du refroidissement de Newton $d\theta = k\theta$ et les températures correspondant à 180 sec. soit 49°,4, à 240 sec. soit 49,88 et à 300 sec. soit 49,94 ont été calculées par extrapolation à l'aide de cette loi.

Nons avons alors construit la courbe (II) du coefficient K de la vitesse de réaction en fonction du temps en appliquant la formule de van t'Hoff : $\log K = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ en faisant T_2 égal à 50° + 273° = 323° et en déduisant T_1 de la courbe I. La valeur de A a été trouvée comme on le verra plus loin par deux expériences à 50° et à 38° ; elle est égale à 6350.

Les surfaces couvertes de hachures étant égales on voit qu'on tiendra bien compte du trouble initial en retranchant 90 secondes du temps réel d'immersion.

Cette correction est loin d'être négligeable à 50°. A 38°, il faut aussi retrancher 90 sec., mais la vitesse étant plus faible, l'importance de la correction diminue ; il était bon toutefois de s'en assurer.

On voit donc que :

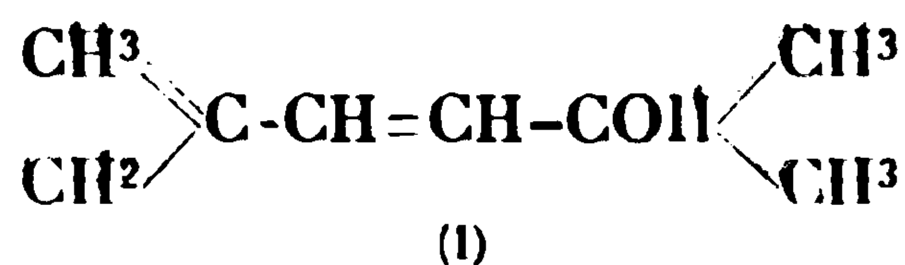
1° *La déshydratation du glycol β est une réaction monomoléculaire ;*

2° *Elle est complète. On peut donc déterminer son coefficient de vitesse à une température donnée et dans un milieu d'acidité donnée.*

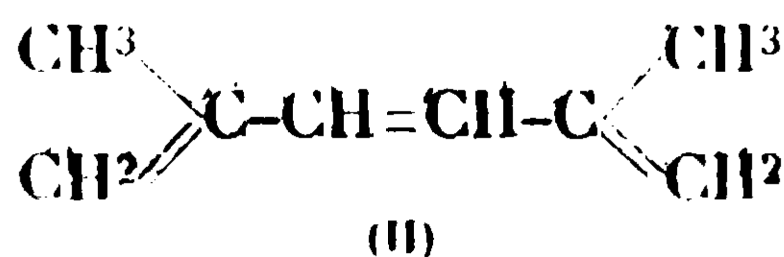
Nous avons tenu ensuite à nous assurer que le γ oxyde était le seul produit de déshydratation c'est-à-dire qu'il n'y avait pas perte

Fig. 1.

d'eau entre les fonctions OH et les groupements CH^3 pour donner d'abord l'alcool (I) :



puis le carbure (II) :



Il était nécessaire de s'en assurer car nous verrons que ces réactions secondaires se produisent sur son isomère et ce point jouera un rôle important dans la détermination de leurs architectures. D'autre part si elles avaient eu lieu dans le cas de la forme β, nos dosages au brome n'auraient plus eu aucune signification puisque le brome eut été absorbé non seulement par le glycol intact, mais encore par l'alcool tertiaire I (le carbure eut été entraîné par la vapeur d'eau).

Coefficient de vitesse de la déshydratation à 50° en milieu HCl 0,1 *n*.

Temps lu	Temps corrigé	BrO^3K 0,258 *n*	$S^2O^3Na^2$ 0,103 *n*	Milliatomes de Br absorbé	$1 - \frac{x}{a}$	$\frac{x}{a}$	$-\log\left(1 - \frac{x}{a}\right)$	$K = -\frac{1}{t}\log\left(1 - \frac{x}{a}\right)$
		cc	cc					
0	0	10	3,20	1,963	»	»	»	»
16	14,5	10	6,38	1,350	0,689	0,311	0,162	0,0112
24	22,5	11	9,05	1,092	0,557	0,443	0,255	0,0113
31	29,5	10	8,50	0,940	0,470	0,521	0,320	0,0108
46	44,5	5	3,16	0,680	0,346	0,654	0,461	0,0104
81	79,5	5	5,30	0,268	0,137	0,863	0,863	0,0109
96	94,5	5	5,70	0,198	0,097	0,903	1,013	0,0107
240	238,5	5	6,70	0	0	1	»	»
							Moyenne........	0,01085

Coefficient de vitesse de la déshydratation à 38° en milieu HCl 0,1 *n*.

Temps lu	Temps corrigé	BrO^3K 0,258 *n*	$S^2O^3Na^2$ 0,103 *n*	Milliatomes de Br absorbé	$1 - \frac{x}{a}$	$\frac{x}{a}$	$-\log\left(1 - \frac{x}{a}\right)$	$K = -\frac{1}{t}\log\left(1 - \frac{x}{a}\right)$
		cc	cc					
0	0	10	3,18	1,965	»	»	»	»
61	59,5	10	5,50	1,520	0,774	0,226	0,111	0,00187
121	119,5	10	7,35	1,160	0,590	0,410	0,229	0,00191
181	179,5	5	1,95	0,914	0,465	0,535	0,333	0,00185
241	239,5	10	9,76	0,700	0,356	0,614	0,449	0,00187
301	299,5	5	3,92	0,533	0,271	0,729	0,567	0,00189
391	389,5	5	4,85	0,354	0,180	0,820	0,745	0,00192
481	479,5	5	5,30	0,267	0,136	0,864	0,867	0,00181
							Moyenne........	0,00187

Dans ce but, au lieu de chasser l'oxyde, nous avons traité le glycol par HCl 0,1 *n* en tube scellé de façon à éviter toutes pertes puis avons fait un dosage de la somme des doubles liaisons par le brome. L'oxyde l'absorbe difficilement et lentement à la température ordinaire; comme d'autre part il est volatil, il faut opérer de la façon suivante: on met dans un flacon hermétiquement clos 50 cm³ d'eau, un volume connu de la liqueur titrée de bromate et le bromure de potassium, puis le tube scellé; on porte à 45°, on brise l'ampoule par choc contre les parois et on ajoute rapidement l'acide nécessaire. Après 15 min. de contact toujours à 45° on peut titrer l'halogène en excès.

Expériences de vérification avec une ampoule scellée contenant un poids connu d'oxyde :

Poids d'oxyde	BrO^3K (0,248 *n*)	$S^2O^3Na^2$ (0,193 *n*)	Milliatomes de Br absorbé	Poids calculé avec $C^8H^4O = 126$
0,3476	25 cc	3,50 cc	5,53	0,3485
0,2676	20	3,70	4,25	0,2675

Dosage en double liaison pendant la déshydratation en tube scellé :

Temps	BrO^3K (0,248 *n*)	$S^2O^2Na^2$ (0,193 *n*)	Milliatomes de Br absorbés
0.................	10 cc	3,0 cc	1,90
Environ 1 heure..	10	3,0	1,90

Le nombre des doubles liaisons ne change donc pas pendant la réaction; la formation d'un oxyde interne est donc le seul mode de déshydratation de l'isomère β.

2° Partie : Etude de la déshydratation de la forme α.

La préparation de la variété α a été décrite dans le mémoire déjà cité (1). Elle se présente sous la forme d'un feutrage de très fines aiguilles très peu solubles dans l'éther de pétrole. Malgré plusieurs cristallisations dans ce solvant, elles fondent toujours assez mal (74-76°,5).

L'étude de la déshydratation a été conduite de la même façon que pour la forme β. Les dosages par le brome sont plus pénibles, le brome se fixant plus lentement. Alors qu'avec la 1re, il n'est pas nécessaire que la température du dosage atteigne 30°, avec la 2e il est bon d'opérer vers 40-45° et de laisser pendant quelque temps le glycol et l'halogène en contact.

Vérification du titrage: 0gr.322 sont dissous dans 50 cm³ d'eau ; on en prend chaque fois 20 cm³, soit 0gr,1285.

	BrO^3K 0,238 n	$S^2O^3Na^2$ 0,207 n	Milliatomes de Br	Poids trouvé
A 16°.......	10 cc	3,55 cc	1,65	0,119
A 40°.......	10	3,05	1,75	0,126

1re expérience en milieu HCl 0,1 n à 50° :

Temps corrigé	BrO^3K 0,248 n	$S^2O^3Na^2$ 0,212 n	milli-atomes de Br	$1 - \frac{x}{a}$	$-\log\left(1 - \frac{x}{a}\right)$	$K = -\frac{1}{t}\log\left(1 - \frac{x}{a}\right)$	$\frac{x}{a}$
0	5 cc	2,45 cc	0,725	»	»	»	0
0	5	2,50	0,725	»	»	»	0
28,5	5	3,70	0,455	0,628	0,201	0,0070	0,372
58,5	5	4,40	0,306	0,422	0,375	0,0064	0,578
88,5	5	4,70	0,244	0,337	0,472	0,00535	0,656
148,5	5	5,0	0,180	0,248	0,605	0,00405	0,752
208,5	5	5,10	0,160	0,221	0,655	0,00314	0,779
298,5	5	5,30	0,120	0,17	0,770	0,00258	0,830
480	5	5,25	0,125	0,18	0,755	0,0019	0,820

On voit que l'allure n'est pas la même ; il est évident que la déshydratation ne sera jamais totale. Entre la 5e et la 8e heure, la réaction ne fait plus aucun progrès et elle s'arrête quand 0,82-0,83 parties du glycol sont transformées.

2e expérience en milieu HCl 0,1 n à 50° :

Temps corrigé	BrO^3K 0,238 n	$S^2O^3Na^2$ 0,212 n	Milli-atomes de Br	$1 - \frac{x}{a}$	$-\log\left(1 - \frac{x}{a}\right)$	$K = -\frac{1}{t}\log\left(1 - \frac{x}{a}\right)$	$\frac{x}{a}$
0	5 cc	2,90 cc	0,575	»	»	»	0
14,5	5	3,50	0,448	0,780	0,108	0,0075	0,225
34,5	5	4,10	0,320	0,556	0,255	0,0074	0,445
69 5	5	4,70	0,194	0,338	0,471	0,0066	0,662
152,5	5	5,05	0,12	0,209	0,680	0,0045	0,791

Cette 2e expérience confirme la 1re ; les résultats des deux séries de mesures portés sur un même graphique donnent la courbe I (fig. 2.).

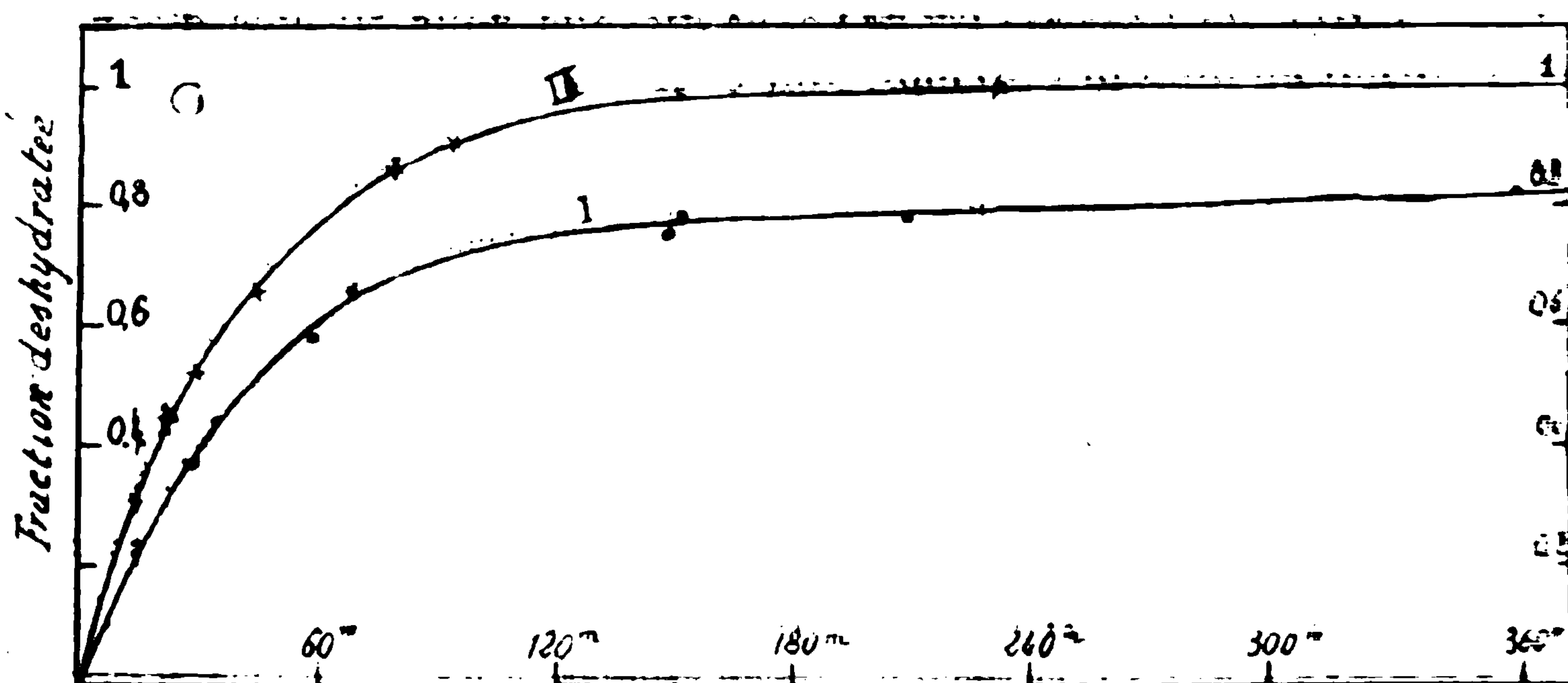


Fig. 2.

Remarque. — La précision des mesures est ici plus faible que dans les mesures de la 1re partie ; car, faute de matière, chaque dosage ne portait que sur 140 mgr. En outre dans certaines mesures nous n'avons pas assez tenu compte du fait que le brome se fixe avec plus de difficulté sur cet isomère. Il en résulte que nos points ont tendance à être un peu trop haut puisque nous sous-estimons le poids de glycol restant.

Interprétation de la courbe I.

Si nous comparons la courbe I à la courbe II correspondant au glycol β, nous voyons qu'elles sont toutes deux de même forme : d'où l'idée d'essayer une fonction logarithmique dont la limite ne soit pas 1, mais 0,83. Si a est toujours le poids de glycol est x celui de l'oxyde formé au temps t, nous pouvons prendre la fonction :

$$-\log\left(1-\frac{x}{0{,}83\,a}\right)=K't$$

où 0,83 est en effet la valeur maximum atteinte par $\frac{x}{a}$ au bout d'un temps très long.

Le tableau suivant montre que cette fonction représente mieux la courbe I.

Temps corrigé	$1-\frac{x}{a}$ observé	$\frac{x}{a}$	$\frac{0{,}83\,a}{x}$	$-\log\left(1-\frac{x}{0{,}83\,a}\right)$	$K'=-\frac{1}{t}\log\left(1-\frac{x}{0{,}83\,a}\right)$
14,5	0,780	0,220	0,265	0,134	0,0093
28,5	0,628	0,372	0,448	0,258	0,0090
34,5	0,556	0,444	0,535	0,333	0,0096
58,5	0,422	0,578	0,697	0,512	0,0087
69,5	0,338	0,662	0,800	0,699	0,0100
150 (lu par interpolation à l'aide de la courbe).	0,225	0,775	0,935	1,200	0,0080 Moyenne des 5 premières mesures K' = 0,0095

Nous n'avons pas continué la vérification au delà car les valeurs de $\log\left(1-\frac{x}{0,83}\right)$ sont trop affectées par la moindre erreur tant sur la limite que sur $\frac{x}{a}$.

La valeur du coefficient K′ est évidemment fonction du nombre choisi comme limite, limite malheureusement déterminée avec peu de précision. D'après l'aspect de la courbe, nous pensons que 0,83 est un nombre un peu trop fort ; nous avons préféré prendre par la suite la valeur 0,80 qui est la moyenne des 3 dernières mesures car la réaction est certainement achevée dès la 210e minute et nous avons dit d'autre part que nos points avaient tendance à être placés trop haut.

Les valeurs de K′ avec 0,80 sont alors :

Temps	14,5	28,5	34,5	58,5	69,5	150
$K' = -\log\left(1-\frac{x}{0,80a}\right)$	0,0096	0,0096	0,0102	0,0095	0,109	0,0100

Moyenne........ $K' = 0,0100$

DISCUSSION. — Tandis que l'isomère β ne donnait que de l'oxyde volatil, il nous reste donc ici, au bout d'un temps très grand, un corps fixe capable d'absorber le brome.

3 hypothèses permettent d'expliquer cette différence :

1re hypothèse. — Il y aurait équilibre entre le glycol α, l'eau et l'oxyde ; la limite serait atteinte pour 1 de glycol contre 4 d'oxyde. Dans ce cas la courbe de déshydratation aurait bien la forme et la représentation analytique précédente. Cette hypothèse est peu plausible car nous avons en effet en présence au début 1830 molécules d'eau contre une de glycol ; dans le cas d'un équilibre, cette proportion serait favorable à l'hydratation totale de l'oxyde.

2e hypothèse. — La variété α donnerait lieu à 2 réactions simultanées :



Glycol = eau + oxyde



et glycol = eau + l'alcool $(CH^3)^2 = COH\text{-}CH{=}CH\text{-}C(CH^3){=}CH^2$

L'alcool diéthylénique bouillant vers 160° ne serait pas entraîné par la courte ébullition sous vide : les doubles liaisons que nous constatons à la fin seraient celles de cet alcool qui existeraient dans la proportion de 0,10 parties en glycol total puisqu'il absorbe 4 Br.

La représentation analytique s'accommode de cette hypothèse. En appelant K'_1 et K'_2 les 2 coefficients de vitesse, x et y les quan-

tités d'oxyde et d'alcool à un instant donné, à la quantité de glycol au début, on a :

$$\frac{dx}{dt} = K'_1 [a - (x + y)]$$

$$\frac{dy}{dt} = K'^2 [a - (x + y)]$$

d'où :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{K'_1}{K'_2}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{K'_1}{K'_2} + 0$$

et finalement :

$$\log \left(1 - \frac{K'_1 + K'_2}{K_1} \frac{x}{a}\right) = -(K'_1 + K'_2) t$$

d'où :

$$\frac{K'_1}{K_1' + K'_2} = 0{,}9 \quad \text{et} \quad K'_1 + K'_2 = 0.0100$$

Nous verrons plus loin que cette hypothèse n'est pas exacte, pas totalement fausse cependant et que la 2e réaction a lieu avec un K'_2 beaucoup plus petit que celui qui serait déterminé ici.

3e hypothèse. — La variété α est un mélange ou une combinaison de 2 glycols éthyléniques dans la proportion de 4 à 1, le 1er perdant une molécule d'eau pour donner l'oxyde et le 2e restant intact. La représentation analytique s'accommode aussi de cette hypothèse.

Si a est la quantité initiale en glycols, n la portion qui ne se déshydrate pas, x la quantité d'oxyde fourni :

$$\frac{dx}{dt} = K' [a(1 - n) - x]$$

d'où :

$$\log \left(1 - \frac{1}{1 - n} \frac{x}{a}\right) = K' t$$

On a ici :

$$n = 0{,}2$$

Vérification de la 3e hypothèse.

Rappelons l'origine des cristaux α (1). On les obtient dans certaines hydrogénations du tétraméthylbutine-diol. Par dissolution du produit de l'opération dans l'éther de pétrole et évaporation lente, on obtient un dépôt des variétés α et β que l'on sépare par lévigation et triage à la pince. Les cristaux α sont ensuite purifiés dans l'éther de pétrole. Tous les essais de cristallisation fractionnée dans ce solvant sont restés sans résultat ; ils ont donné une seule sorte de cristaux, fines aiguiles fondant toujours, assez mal il est vrai entre 74 et 76°,5.

Après des tentatives infructueuses dans l'alcool, l'acétate d'éthyle,

la benzine, le toluène, nous avons obtenu des résultats positifs en dissolvant simplement nos cristaux dans l'eau.

10 gr. de variété α ont donc été dissous dans de l'eau chaude; par refroidissement il s'est déposé des cristaux fondant entre 60 et 65°. Une dessiccation prolongée et une recristallisation dans l'éther de pétrole ont donné des cristaux identiques à la forme β ; c'étaient des tables monocliniques et non les fines aiguilles α ; beaucoup plus solubles que les cristaux α dans l'éther de pétrole, ils fondaient comme β à 69-70° ; leur mélange avec β ne changeait pas le point de fusion.

La variété α est donc un mélange de glycol β avec au moins un autre élément. Nous avons cherché celui-ci dans les eaux-mères : le résidu de leur évaporation à sec desséché dans le vide sulfurique fut traité à 4 reprises par un grand volume d'éther de pétrole bouillant ; une portion reste insoluble. De l'éther on retira une petite quantité de variété α.

La portion insoluble fondait à 83-86° ; elle se montra soluble dans le toluène bouillant d'où par refroidissement on put retirer 1gr,5 de petits cristaux fondant à 100,5-101°.

En résumé, la variété α n'est pas un corps pur : elle est un mélange de glycol β et d'un nouveau corps que nous appellerons provisoirement le glycol γ.

Les résultats de l'analyse cinétique s'expliquent alors : c'est la portion β qui se déshydrate comme d'habitude et la portion F = 101° qui se conserve intacte. Il nous restait à vérifier ce dernier point.

Inversement nous avons reproduit la forme α par l'action de l'éther de pétrole bouillant sur un mélange β et γ dans la proportion 4 pour 1. Par refroidissement nous avons eu les aiguilles feutrées très fines habituelles fondant à 74-76° ; leur mélange avec d'autres aiguilles α fondait aussi à 74-76°.

Etude du glycol γ fondant à 101°.

Notre premier soin fut de le produire en quantité notable. Poussés par l'idée que cette forme γ devait être la forme trans, et les expériences d'addition d'hydrogène sur la triple liaison nous ayant montré (1) que les mélanges hydrogénants conduisaient presque toujours à l'isomère trans, nous avons hydrogéné le glycol acétylénique par l'un de ces mélanges, le sodium et l'alcool.

Il faut un grand excès de sodium (4 fois la quantité théorique) et les rendements les meilleurs sont obtenus avec l'alcool méthylique. La solution alcoolique finale longuement traitée par un courant de CO^2, est distillée, au bain-marie, après séparation du carbonate de sodium précipité. On évapore à sec dans le vide, puis on dessèche dans le vide sulfurique. Le résidu sec est extrait à l'éther de pétrole qui n'enlève que des traces de glycol saturé ; l'hydrogénation par le sodium ne donne donc pas de glycol β. Une extraction au toluène bouillant fournit ensuite des cristaux fondant entre 95 et 99°, une 2e cristallisation dans ce solvant les donne fondant à 101°, par de nouvelles cristallisations, le point de fusion ne change pas. Le rendement est de 30 0/0.

Ces cristaux sont identiques au glycol γ résultant de la décomposition de la variété α ; leur mélange avec γ ne fait pas changer le point de fusion, ils permettent aussi de reconstituer la variété α.

Il s'agit bien d'un isomère $(CH^3)^2=COH.CH=CH.COH=(CH^3)^2$.

En effet :

Analyse. — Matière, 0gr,820 ; H^2O, 0,1766 ; CO^2, 0,4403, d'où H, 10,8 ; C. 65,9. — Calculé : H, 11,1 ; C, 66,6.

Dosage par le brome. — Poids 0gr,1217 ; BrO^3K, 0,235 N 10 ; $S^2O^3Na^2$, 0,207 N, 3,14 ; milliatomes de Br, 1,70 ; poids calculé, 0,122.

Remarque sur le dosage : Ce nouveau glycol fixe plus difficilement et plus lentement le Br que l'isomère β ; il faut opérer vers 40-45° et mettre pendant 15 minutes l'halogène en contact avec le composé organique. C'est à ce fait que sont dues les erreurs et les difficultés que nous avions rencontrées dans l'étude du composé α.

Action des ions H sur le glycol fondant à 101°.

Le glycol fondant à 101° ne donne pas d'oxyde. — On peut, en effet, porter ce glycol en solution 0,1 *n* HCl pendant plusieurs heures à 50° sans constater l'odeur de l'oxyde qui pourtant nous est bien connue et très facile à déceler.

Si on emploie de l'acide 20 à 30 fois plus concentré à 50°, on constate alors que la solution se trouble au bout de quelques heures ; le liquide prend une odeur tenace qui ne disparaît pas par quelques minutes d'ébullition sous vide. Il apparaît ensuite une couche supérieure brune qui croît lentement pendant *plusieurs jours*. Il y a donc une modification sous l'influence des ions H mais elle est très lente.

Nous avons alors traité à 95°, pendant 8 jours, 25 gr. de glycol en tube scellé, par de l'acide HCl 0,1 *n*. Au bout de ce temps, nous avons extrait à l'éther, séché et distillé d'abord sous un vide d'environ 10 cc., puis sous la pression atmosphérique. Nous avons obtenu 3 cc. d'un liquide passant à 124-126° puis, entre 145 et 160° un liquide odorant mais en trop faible quantité pour être purifié, En outre, la majeure partie de la matière initiale s'était résinifiée.

Le corps bouillant à 124-126° est, à notre avis, le carbure triéthylénique $\frac{CH^3}{CH^2}\!\!>\!C\text{-}CH\!=\!CH\text{-}C\!<\!\frac{CH^3}{CH^2}$ car son point d'ébullition, sa densité ($d_{15}=0{,}778$) son indice ($n_D^{15}=1.483$) sont bien ceux que l'on peut attendre pour ce corps. Nous n'avons malheureusement pu en faire une analyse car il s'est transformé en 36 heures d'abord en une gelée translucide puis en une corne jaunâtre. Cette rapidité de polymérisation est vraisemblablement liée à l'existence des trois liaisons éthyléniques doublement conjuguées. La réfraction moléculaire 39,60 présente sur la valeur théorique 37,74 une forte exaltation qui confirme la présence de doubles liaisons conjuguées.

La fraction 145-160 doit contenir l'alcool $\frac{CH^3}{CH^2}\!\!>\!C\text{-}CH\!=\!CH\text{-}COH\!<\!\frac{CH^3}{CH^3}$ dont le point d'ébullition est sans doute voisin de 155°.

Il est donc certain que le glycol γ ne donne pas d'oxyde. Les

ions H le déshydratent lui aussi mais très lentement et le départ de l'eau a lieu entre les fonctions OH et les CH^3 voisins.

Conclusion : Détermination de l'architecture moléculaire des glycols.

En résumé, les isomères du tétraméthylbutènediol se déshydratent de façon totalement différente.

1° L'isomère β ($f = 70°,7$-$71°$) donne facilement lieu à la formation d'un oxyde en chaîne fermée et il ne donne que lui ;

2° Le nouvel isomère γ ($f = 101°$) ne donne pas du tout d'oxyde ; il conduit lentement à des composés en chaîne ouverte ;

3° L'ancien isomère α ($f = 74$-$76°$) n'est qu'un pseudo-isomère ; il est une combinaison ou un mélange dans la proportion de 4 parties du 1er pour une du 2e.

Il est donc évident :

que l'isomère β est de configuration cis,

que l'isomère γ est de configuration trans.

De plus nous remarquerons que l'hydrogénation du glycol acétylénique par le sodium et l'alcool ne donne que l'isomère *trans* alors que la fixation de 2 atomes d'hydrogène par le palladium colloïdal n'avait donné que l'isomère *cis*.

Enfin ces résultats font disparaître l'anomalie qui nous avait tant étonnés en abordant ce sujet : un composé *trans* se cyclisant presque aussi facilement qu'un composé *cis*, fait en contradiction avec le schéma de Vant 'Hoff.

Remarque. — Nous avons vu que le coefficient de vitesse du glycol β en milieu $0,1\,n$ HCl à 50° est $K = 0,0108$; dans la déshydratation de la variété α que celui du seul corps qui perd de l'eau est $K' = 0,0100$. Puisque ce corps est l'isomère β, K' devrait être égal à K ; or ils ne sont que voisins. Il se peut que, en recommençant nos mesures sur α, avec l'expérience acquise, nous ayons une meilleure coïncidence. Nous ne l'avons pas fait ; ce qui importe, en effet, ce n'est pas la comparaison des coefficients de vitesse, mais le fait que les modes de déshydratation des isomères sont absolument distincts.

Il n'est d'ailleurs pas évident que K doive être égal à K' ; les milieux ne sont pas identiques puisque le second contient une certaine quantité de glycol *trans*. Nous avons, en effet, réalisé des expériences qui seront relatées dans la 3e partie et qui montrent que le poids de glycol dissous a une influence sur l'activité des ions. Enfin, les isomères β et α ne sont pas totalement indépendants l'un de l'autre en solution dans l'eau ainsi que le prouve la comparaison que nous faisons plus loin des solubilités de α et de β.

Association moléculaire ou solution solide ?

Les propriétés des cristaux nous paraissaient *a priori* en faveur d'une solution solide. Il ne semblait, en effet, pas possible qu'une combinaison stable pût être détruite par dissolution dans l'eau. D'autre part, l'observation de la fusion lente au tube capillaire montre qu'elle a lieu sur 2 ou 3 degrés même après de nombreuses recristallisations.

Toutefois l'étude ultérieure des solubilités indique qu'il doit exister en solution un certain degré d'association entre les isomères dont sont formés les cristaux α. Un litre d'eau peut, en effet, dissoudre à 17°, 28gr,3 d'isomère β ou 43,5 de la variété α. Une solution saturée de ces derniers cristaux contient $43,5 \times 0,8 = 34^{gr},8$ des premiers elle est sursaturée et pourtant rien n'y précipite; la présence de 8gr,7 de γ augmente donc la solubilité de β.

Le même phénomène se reproduit en sens inverse dans l'éther de pétrole où la solubilité de la variété α est d'environ 4 gr. par litre à 17° ; celle de l'isomère γ est extrêmement faible; elle nous a paru de beaucoup inférieure aux 0gr,8 qu'entraînent les 4 gr. précédents.

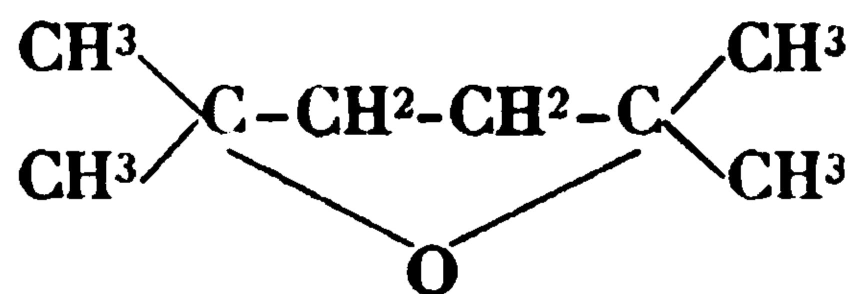
L'augmentation de la solubilité d'un isomère en présence de l'autre s'explique, en général, par l'existence d'une faculté d'association entre les deux formes.

L'étude des solubilités conclut donc en faveur d'une combinaison de 4 molécules *cis* avec une molécule *trans*. L'exemple classique de la carnallite montre que par dissolution un tel composé peut fort bien être détruit. L'objection initiale ne suflit donc pas à écarter l'hypothèse d'une associalion moléculaire; comme dans le cas de la carnallite, elle n'existera en solution qu'en présence d'un excès de l'un des composants.

Comparaison des architectures cis et saturés, trans et acétyléniques.

Si l'on examine les schémas tétraédriques des diverses architectures moléculaires, il est évident que la position relative dans l'espace des groupements OH est, à très peu de choses près, la même dans le couple glycol *cis*-glycol saturé d'une part, et dans le couple glycol *trans*-glycol acétyléniquc d'autre part.

La parenté géométrique se traduit chimiquement par des modes de déshydratation identiques : le glycol saturé donne très facilement, en effet, sous l'influence des ions H, un oxyde interne saturé :



bouillant à 116-117°. Henry (6) qui a découvert cet oxyde, avait déjà montré qu'il se produisait à froid sous l'influence de l'acide sulfurique dilué; nous l'avons retrouvé à notre tour avec d'autres acides, en particulier avec HCl (7).

Par contre, le glycol acétylénique ne donne pas d'oxyde acétylénique ; Dupont (8) n'en avait pas trouvé dans l'action de l'acide sulfurique à 25 0/0 à l'ébullition. Nous n'en avons pas trouvé non plus, mais nous avons constaté que, ainsi que dans le cas de l'iso-

(6) Henry, *C. R.*, t. 143, p. 496.

(7) Les vitesses de déshydratation paraissent de même ordre tant à la température ordinaire qu'à 50° ; mais nous n'avons pas fait de mesures sur le saturé; notre procédé ne s'applique évidemment pas.

(8) Dupont, *Ann. chim.*, t. 30, p. 514.

mère *trans*, les ions H et en particulier l'acide HCl conduisent à l'alcool $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^2} \!\!>\!\! C\text{-}C\equiv C\text{-}COH=(CH^3)^2$ (ébullition 159-160) et au carbure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^2} \!\!>\!\! C\text{-}C\equiv C\text{-}C \!\!<\!\! \genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^2}$ (ébull. 123-124) déjà découverts par Dupont En outre le départ des molécules d'eau est ici aussi très lent ; à 50°, en milieu HCl normal, il faut plusieurs jours.

Nous trouvons donc dans ces expériences une éclatante confirmation des schémas de Van t'Hoff.

3° partie : Influence de la concentration des ions H sur la catalyse.

Les quelques expériences qui vont être rapportées ont simplement pour objet de montrer quantitativement que cette réaction de déshydratation est bien catalysée par les ions H et que leur influence est soumise aux lois classiques régissant les hydrolyses, celle du saccharose par exemple.

Nous verrons que la vitesse de réaction n'est proportionnelle à la concentration en ions H qu'en première approximation ; comme dans le cas des hydrolyses, elle croît plus vite que la concentration. Toutes les mesures se rapportent au glycol *cis*, bien entendu.

Expériences en milieu HCl 0,01/n à 50°.

Temps lu	Temps corrigé	BrO^3K 0,238 *n*	$S^2O^3Na^2$ 0,210 *n*	Milli-atomes de Br	$1 - \frac{x}{a}$	$-\log\left(1 - \frac{x}{a}\right)$	K
0		10 cc	1,85 } 1,87	1,99			
0		10	1,89				
230	228,5	10	5,80	1,16	0,583	0,234	0,00102
337	335,5	10	7,10	0,89	0,447	0,350	0,00104
						Moyenne..	0,00103

Les concentrations en ions H déduites de la conductibilité sont à 50°, par interpolation des nombres de Noyes et de ses collaborateurs (9) :

0,091 pour HCl 0,1 *n* et 0,0097 pour HCl 0,01 *n*.

Le rapport des concentrations en ions H dans des milieux chlorhydriques 0,1 *n* et 0,01 *n* est : $\frac{0,091}{0,0097} = 9,4$; celui des vitesses de réaction dans les mêmes milieux est : $\frac{0,01085}{0,00103} = 10,5$.

La vitesse décroît donc non seulement plus vite que la concentration en ions H, mais encore que la concentration en molécules

(9) Noyes et ses collaborateurs, *Journ. chim. phys.*, t. 6, p. 508.

entières de HCl. On sait depuis longtemps qu'il en est de même pour les réactions d'hydrolyse par les ions H.

Expériences en milieu SO^4H^2 0,1 *n* (4gr,9 par l.) à 50°.

Temps lu	Temps corrigé	BrO^3K 0,238 *n*	$S^2O^3Na^2$ 0,210 *n*	Milli-atomes de Br	$1-\frac{x}{a}$	$-\log\left(1-\frac{x}{a}\right)$	K
0	»	10	2,88	1,85	»	»	»
41,5	30	10	5,2	1,26	0,682	0,168	0,0056
51,5	50	10	6,85	1,02	0,552	0,258	0,0052
106,5	105	5	8,37	0,48	0,254	0,596	0,00565
181,5	180	5	4,75	0,175	0,0945	1,026	0,0057
						Moyenne..	0,0055

Le rapport $\frac{\text{vitesse en milieu HCl 0,1 } n}{\text{vitesse en milieu SO}^4\text{H}^2 \text{ 0,1 } n} = \frac{0,01085}{0,0055} = 1,97$

tandis que le rapport des concentrations à 50° est (toujours d'après Noyes et ses collaborateurs) $\frac{0,091}{0,049} = 1,86$.

Ici encore la vitesse croît plus vite que la concentration en ions.

Expériences en milieu tartrique 0,102/n (soit 0,051 mol. d'acide)

la solution n'était pas tout à fait 0,10/*n* car il fallait pour 10 cc. de solution 6cc,72 de potasse 0,152/*n* soit par litre 0,051 mol. d'acide tartrique.

Temps lu	Temps corrigé	BrO^3K 0,235 *n*	$S^2O^3Na^2$ 0,207 *n*	Milli-atomes de Br	$1-\frac{x}{a}$	$-\log\left(1-\frac{x}{a}\right)$	K
0	»	10	2,16	1,90	»	»	»
168	166,5	10	4,2	1,48	0,778	0,110	0,00066
284	282,5	10	5,7 (?)	1,17	0,616	0,211	0,00075 (?)
334	332,5	10	5,8	1,15	0,605	0,219	0,00066
415	413,5	10	6,60	0,99	0,522	0,283	0,000685
						Moyenne.	0,00067

Si on calcule la concentration des ions H d'après la constante de

dissociation 9,8.10⁻⁴ (10) dans une solution contenant 0,051 molécule d'acide tartrique on trouve [H] = 0,00665.

Si on rapporte à la vitesse en solution HCl 0,01/n, on a :

$$\text{Rapport } \frac{\text{vitesse en milieu HCl } 0{,}01\ n}{\text{vitesse en milieu } 0{,}051 \text{ mol ac. tartrique}} = \frac{0{,}00108}{0{,}00067} = 1{,}54$$

et le rapport des concentrations en ions H est : $\frac{0{,}00965}{0{,}00665} = 1{,}45$.

Résumé de l'influence de la concentration en ions.

Concentration en ions H......	0,091	0,049	0,00965	0,00665
K = coefficient de vitesse à 50°.	0,01085	0,0055	0,000103	0,00067
Rapport $\frac{K}{(H)}$..................	0,119	0,112	0,105	0,100

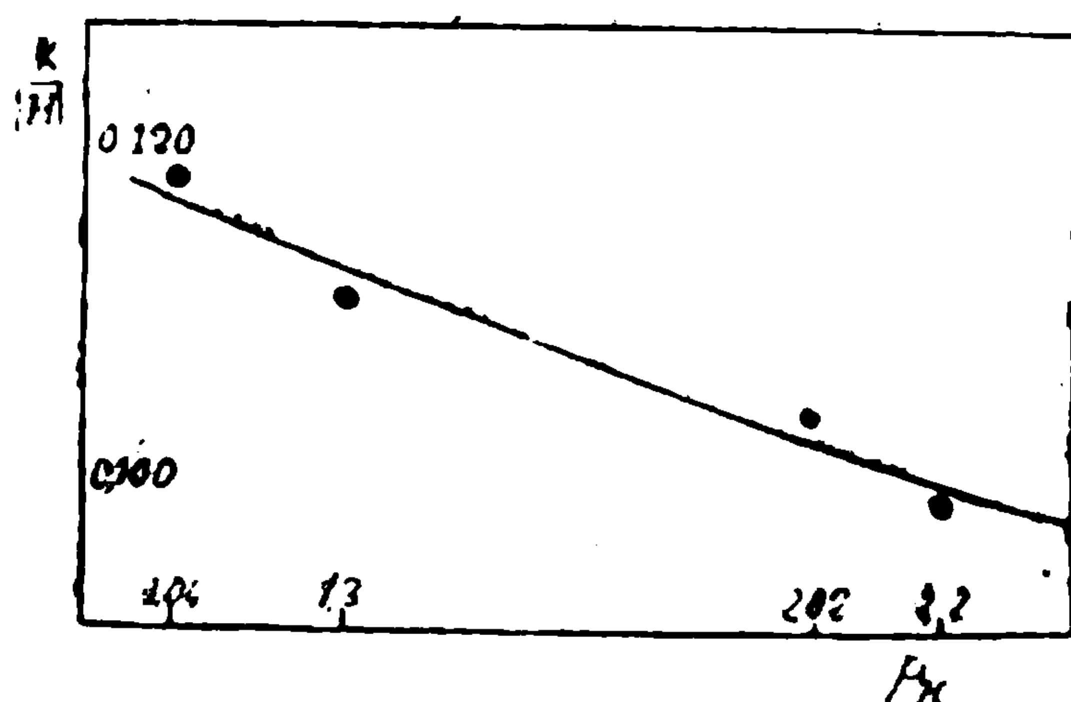


Fig. 3.

On voit que la vitesse de catalyse n'est qu'à peu près proportionnelle à la concentration en ions ; pratiquement elle croît plus vite que la concentration.

Etude de l'action d'une solution très peu acide.

Dans toutes les expériences précédentes, la loi d'action de masse s'applique très bien quant au glycol c'est-à-dire que la quantité de matière transformée est proportionnelle au poids de matière à transformer. Nous nous sommes demandés s'il en était encore de même quand la concentration en ions H devient très faible par rapport à la concentration en glycol. (Il aurait pu ne pas en être ainsi ; par exemple, dans le cas où la déshydratation serait précédée d'une addition de la molécule d'acide ou de ses ions). Nous avons trouvé que, lorsque la concentration en glycol est environ 100.000 fois plus grande que la concentration en ions, la loi d'action de masse s'applique encore.

Expériences : On a pris une solution tampon de phosphates

(10) Paul donne à 25°, 9,8.10⁻⁴ à 76° : 9,08 à 10,3 × 10⁻⁴.
Bjerrum à 18° 9,8 10⁻⁴.
Kohlrausch et Bosch 9,6 10⁻⁴ à 18°.
K semble peu varier avec la température.

(100 cc. contenant 25 cc. de phtalate monopotassique $n/5 + 24$ cc. de sonde $n/5$ dont le p_H est 6,3 à 25°. On a rempli 3 tubes scellés avec 30 cc. de cette solution et des poids variables de glycol β cristallisé; maintenus dans la même enceinte pendant 165 heures à 89°, ils ont été traités, à l'ouverture d'après le mode habituel. Les résultats suivants montrent que la loi d'action de masse se vérifie encore très bien :

	Poids do glycol	BrO^3K 0,248 n	$S^2O^3Na^2$ 0,212 n	Milliatomes de Br	Poids de glycol restant	Rapport $\frac{\text{glycol restant}}{\text{Glycol initial}}$
1	0,764	20	9,50	2,95	0,212	0,841
2	0,478	25	3,30	5,50	0,396	0,829
3	0,252	45	10,85	8,85	0,637	0,834

Cette expérience montre en outre, qu'à 89°, l'acidité d'un milieu très peu acide n'est pas modifiée par l'addition d'un glycol bitertiaire puisque la vitesse reste constante malgré la présence dans le milieu de poids différents du glycol.

Certaines théories de la valence conduisent à penser que ces alcools émettent des ions OH. Nous ne constatons ici aucun effet; mais cela est peut-être dû simplement à l'effet du « tampon ».

Influence de la concentration en glycol.

Nous avons essayé de voir si la précision de nos mesures était suffisante pour mettre en évidencc le caractère basique des atomes d'oxygène des fonctions alcool tertiaire. Il était bien évident *a priori* que dans les milieux aqueux où il nous faut travailler, les sels d'oxonium doivent être fortement dissociés, mais la présence d'une portion non hydrolysée devait se traduire par une baisse de la concentration en ions et par conséquent par une diminution du coefficient de vitesse au fur et à mesure que la concentration en glycol augmenterait.

Expérience : On a pris 4 lioles rodées contenant chacune 35 cc. d'une même solution HCl 0,285 n, puis on a pesé des portions variables de glycol que l'on a ajoutées aux 4 ballons à intervalles aussi rapprochés que possible. Les fioles ont été immergées en même temps dans l'eau du thermostat à 30° et après 200 minutes les contenus ont été alcalinisés en même temps.

Les fioles étant placées dans les mêmes conditions, les erreurs systématiques sont réduites au minimum. D'autre part, afin d'éliminer l'influence de la période trouble du début correspondant à l'adjonction du glycol, on a choisi une concentration en acide telle que la vitesse de réaction soit lente pendant cette période. L'addition des molécules d'acide sur les oxhydryles aura son effet maximum pour un nombre égal de molécules d'acide et de groupement

OH en présence, proportion réalisée dans la fiole n° 4, la plus chargée en glycol :

Expériences à 30° en milieu HCl 0,285 *n*.

Fioles	Poids de glycol	BrO^3K		$S^2O^3Na^2$ 0,210 *n*	Milli-atomes de Br	Poids de glycol restant	$1 - \frac{x}{a}$ proportion non déshy-dratée	$-\log\left(1 - \frac{a}{x}\right)$	K
1	0,1135	5	0,238	2,2	0,73	0,0525	0,462	0,336	0,00168
2	0,2560	10	*n*	3,4	1,665	0,120	0,468	0,239	0,00164
3	0,482	15	0,258	3,2	3,20	0,231	0,479	0,320	0,00160
4	0,712	25	*n*	7,7	4,83	0,348	0,489	0,311	0,00155

Ces mesures indiquent une variation dans le sens prévu; mais il ne faut pas se dissimuler qu'elle est très faible. La variation est continue et de même sens ainsi que le montre la courbe (fig. 4).

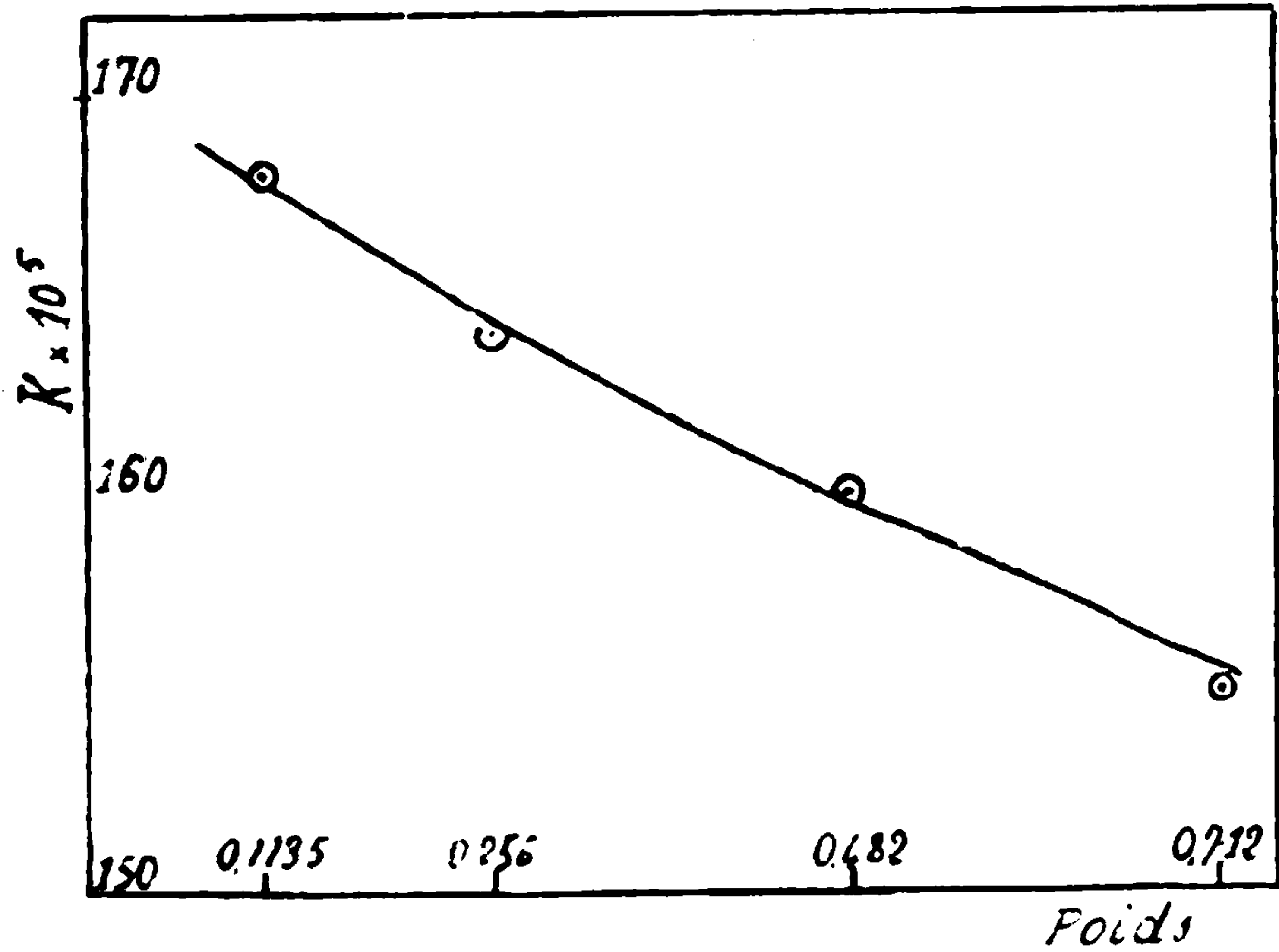


Fig. 4.

et cette régularité est un signe favorable. Comme nous avons cherché à éliminer le plus possible les causes d'erreurs des opérations antérieures en plaçant toutes les fioles dans les mêmes conditions, la précision est constamment meilleure ici.

Une autre expérience à 38° nous a donné un résultat du même ordre sans toutefois exclure l'hypothèse d'erreurs systématiques. imprévus. Nous pensons reprendre ces mesures.

Dans le cas de l'hydrolyse du saccharose, Ostwald, Cohen. etc, ont montré que les poids de matière avaient une influence de sens

contraire de celle que nous trouvons; mais il s'agissait de très fortes concentrations en sucre.

Influence de la température.

Le coefficient de température de cette réaction est très grand. En milieu ClH 0,1/*n* nous avions trouvé (1re partie) :

$$k_{30°}^{0,1\ HCl} = 0,01085 \quad \text{et} \quad k_{38°}^{0,1\ HCl} = 0,00187$$

Une variation de 12° entraîne une multiplication de la vitesse par 6.

De ces deux mesures on peut déduire le coefficient de la loi de Van t'Hoff qui nous a servi à calculer la perturbation initiale :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$
$$A = 6380$$

Pour 30°, le calcul donne $k_{30°}^{0,1\ HCl} = 0,000537$ et on peut prévoir qu'en milieu 0,285 HCl on aura $k_{30°}^{0,285\ HCl} > 0,00153$; nous avons justement trouvé 0,00160 pour la teneur en glycol correspondant à la teneur habituelle soit environ 0gr,14 pour 10 cc.

Pour 89°, le calcul donne $k_{89°}^{0,01\ HCl} = 0,138$ et en milieu de $p_H = 6,3$: $k_{89°}^{5 \times 10^{-7}} = 0,000007$. Or, nous avons trouvé en moyenne 0,000008.

L'accord est donc excellent malgré le grand écart des températures.

Résumé.

Nous avons donc trouvé que les deux isomères connus du glycol $(CH^3)^2$-COH-CH=CH-COH-$(CH^3)^2$ se déshydratent au sein de l'eau sous l'influence catalytique des ions H.

L'étude cinétique de cette réaction nous a permis de montrer que le composé fondant à 70°,5-70°,7 est l'isomère *cis* car il donne un γ oxyde interne et ne donne que cela; que le composé fondant à 76° est une combinaison (ou solution solide) du *cis* avec l'isomère *trans* dans le rapport 4 à 1 et nous avons réussi à préparer ce dernier qui fond à 101°.

L'isomère *trans* peut lui aussi se déshydrater très lentement mais les molécules d'eau partent entre les groupements OH et les CH^3 voisins.

Enfin nous pensons que l'influence catalytique des ions H dans la déshydratation du glycol *cis* peut permettre de déterminer la concentration en ions H d'un milieu tout comme les réactions d'hydrolyse du saccharose ou des éthers-sels.

N° 21. — La condensation de la méthylisobutylcétone avec l'anisaldéhyde (IIe communication). Phototropie des semicarbazones des cétones éthyléniques; par C. V. GHEORGHIU et B. ARWENTIEW.

(15.12.1929.)

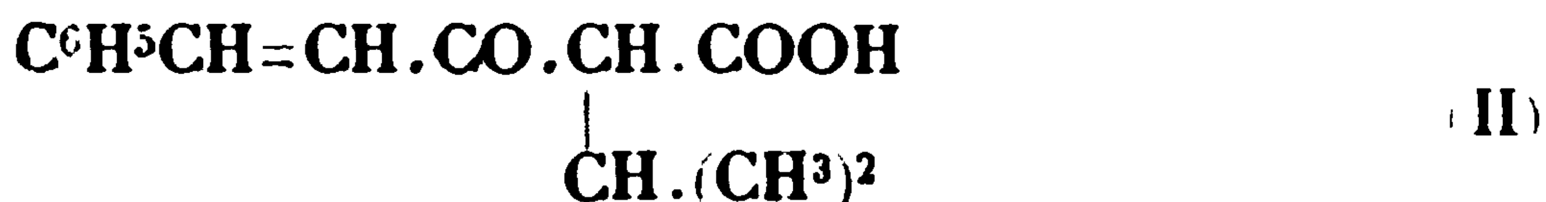
Daus une récente note (1) nous avons montré que la méthylisobutylcétone donne par condensation avec la benzaldéhyde sous l'action catalytique de l'acide chlorhydrique ou de soude, le même produit : savoir l'α-benzalméthylisobutylcétone (I) :



$$C^6H^5CH{=}CH.CO.CH^2.CH.(CH^3)^2 \qquad (I)$$

Isidor M. Heilbron et Fr. Irving (2) ont confirmé ce fait et ont apporté une nouvelle preuve que le produit a la constitution par nous attribuée.

En effet en condensant sous l'influence de l'hydroxyde de sodium la benzaldéhyde avec l'éther de l'acide isopropyl-acétoacétique ils ont obtenu l'acide γ-benzylidène-α-isopropylacétique (formule II) :



$$C^6H^5CH{=}CH.CO.CH(CH.(CH^3)^2).COOH \qquad (II)$$

qui par chauffage avec du cnivre en poudre fut transformé en styrylisobntylcétone (formule I), identifiée avec la notre sous forme de semicarbazone.

Nous nous proposons d'étudier si la méthylisobutylcétone en se condensant avec d'autres aldéhydes sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou de la soude donne le même produit.

Dans la présente note nous consignons les résultats obtenus avec l'anisaldéhyde.

En condensant l'anisaldéhyde avec la méthylisobutylcétone sous l'influence de la soude nous avons obtenu l'anisalméthylisobutylcétone (III) :



$$CH^3OC^6H^4.CH{=}CH.CO.CH^2.CH.(CH^3)^2 \qquad (III)$$

et lors de la condensation acide, le produit prépondérant est le même.

Par suite de même en ce cas la condensation a lieu de préférence au groupement méthylique de la cétone.

Dans le mémoire précédent nous avons noté que la semicarbazone de l'α-benzalméthylisobutylcétone sous l'influence de la lumière diffuse devient jaune et par exposition aux rayons solaires se

(1) C. V. Gheorghiu u. B. Arwentiew : Ueber die Kondensation von Methylisobutylketon mit Benzaldehyd, *J. f. prakt. Ch.*, 1928, t. 118, p. 245.

(2) Isidor M. Heilbron and Fr. Irving, Styrylpyrylium Salts, *Chem. Soc.*, 1929, p. 936.

décolore. Elle présente le phénomène de « phototropie inverse », observé pour la première fois par I. Heilbron et Willson (3).

Du premier moment même, nous avons pensé à caractériser les cétones α-éthyléniques (I) par le changement de couleur de leurs semicarbazones à la lumière, vu que celles des cétones γ (IV) demeurent incolores.



En effet on trouve dans la littérature beaucoup d'exemples de ce genre parmi lesquels nous citons :

La semicarbazone de l'α-benzalpropylcétone (4) P. F. 150° aiguilles jaunes.

La semicarbazone de la γ-benzalpropylcétone (4) P. F. 270° sans indication de la couleur.

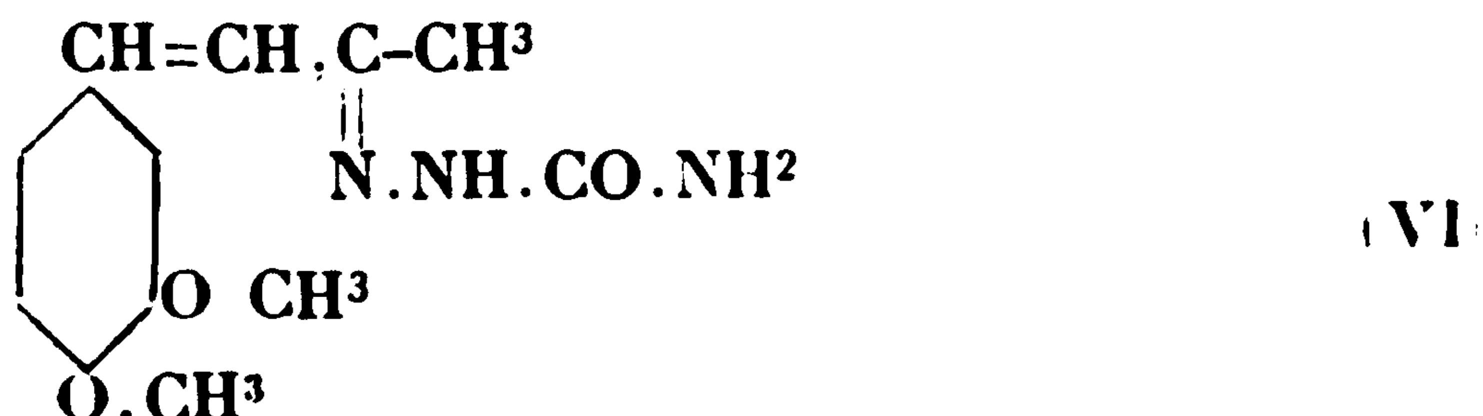
La semicarbazone de l'α-benzalméthylnonylcétone (5) P. F. 121°, aiguilles faiblement jaunes.

La semicarbazone de la β-benzalméthylnonylcétone (5) P. F. 130°, feuillets blancs.

Les semicarbazones α et β de l'oxyde de mésityle (6) (V).



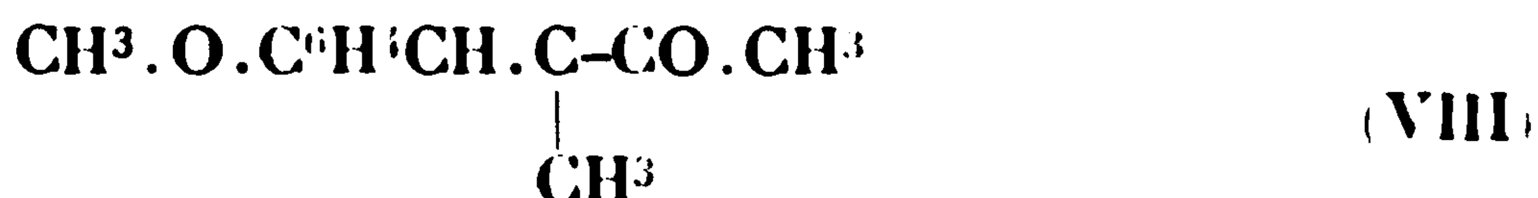
sont incolores tandis que beaucoup des semicarbazones des cétones α deviennent jaunes sous l'influence de la lumière, comme par exemple la semicarbazone de la 3.4-diméthoxystyrylcétone (VI) (7).



En vue de vérifier ceci nous avons préparé pour la première fois les semicarbazones des cétones :

α (VII) et γ (VIII) anisalméthyléthylcétone,
α (IX) et γ (X) benzalméthyléthylcétone.

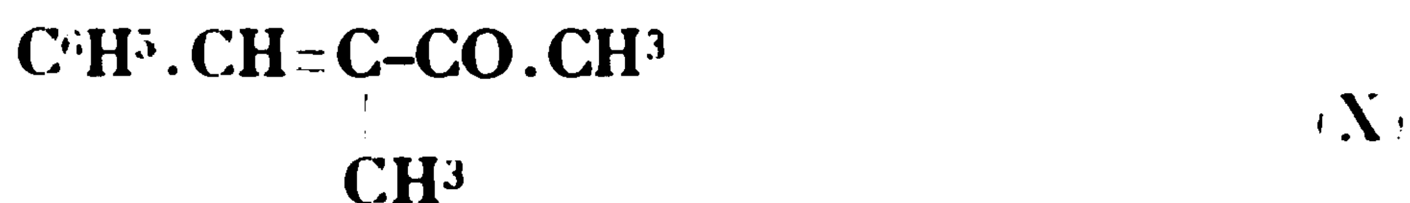




(3) *Chem. Soc.*, t. **105**, p. 2829.
(4) C. Harries et P. Bromberger, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 3088.
(5) M. Scholz et V. Meyer, *D. ch. G.*, 1908. t. **43**, p. 1861.
(6) Heilbron et Willson, *Central Blatt*, 1913, t. **1**, p. 2022.
(7) R. Dickinson, I. M. Heilbron et F. Irving, *Chem. Soc.*, 1927, p. 1888 et *Central Blatt*, 1927, t. **11**, p. 1825.



$C^6H^5.CH{=}CH.CO.CH^2.CH^3$ (IX)



$C^6H^5.CH{=}C(CH^3)\text{-}CO.CH^3$ (X)

et nous avons constaté que les semicarbazones des cétones α (VII IX) jaunissent à la lumière, et sont par suite phototropes, tandis que celles des cétones γ (VIII et X) ne le sont pas.

D'autre part H. Stobbe et K. Bremer (8), dans un mémoire sur la tautomérisation des semicarbazones des chalcones, montrent que seulement les semicarbazones des cétones éthyléniques de type Ar.CH : CH.CO.R sont susceptibles d'une isomérisation photochimique; or à ce type appartiennent les cétones α provenant par condensation au groupement méthyle des méthylcétones.

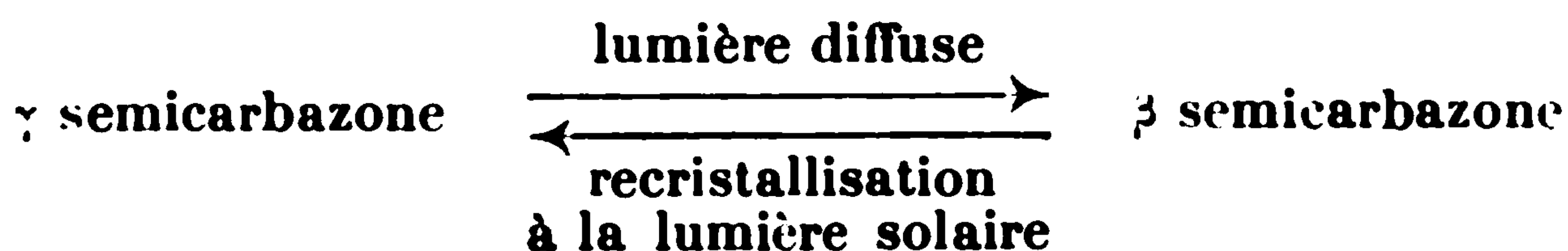
La semicarbazone du produit obtenu lors de la condensation de la méthylisobutylcétone avec l'anisaldéhyde est phototrope et par conséquent la cétone éthylénique doit avoir la structure III.

En ce qui concerne la phototropie des semicarbazones par nous étudiées dans ce travail, nous sommes arrivés aux résultats suivants : La semicarbazone de l'α-benzalméthylisobutylcétone (XI) incolore au moment de la formation,



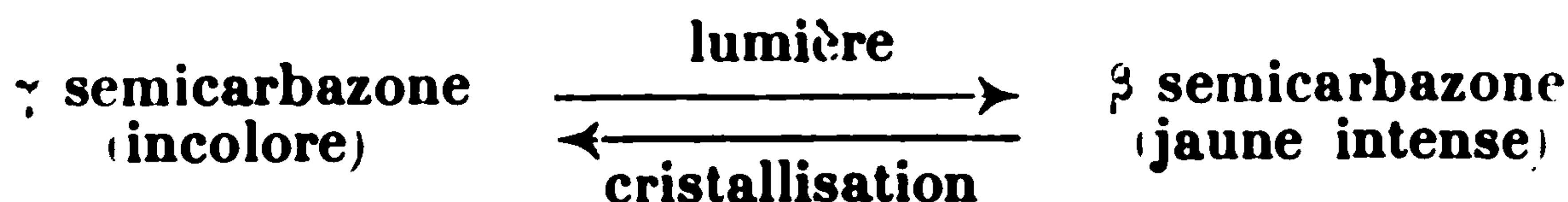
$C^6H^5.CH{=}CH.C(CH^2.CH.(CH^3)^2){=}N.NH.CO.NH^2$ (XI)

donc de forme γ, d'après la nomenclature de I. Heilbron et Willson (9), jaunit sous l'influence de la lumière diffuse en donnant la forme β (jaune), qui sous l'action des rayons solaires ou par recristallisation dans l'alcool redevient incolore :



γ semicarbazone ⇄ β semicarbazone (→ lumière diffuse ; ← recristallisation à la lumière solaire)

La semicarbazone de l'α-anisalméthylisobutylcétone incolore (forme γ) devient jaune intense lorsqu'on l'expose à la lumière diffuse et ne se décolore pas sous l'action de la lumière solaire. Elle se décolore par recristallisation :



γ semicarbazone (incolore) ⇄ β semicarbazone (jaune intense) (→ lumière ; ← cristallisation)

La semicarbazone de l'α-benzalméthyléthylcétone est incolore, après séjour prolongé à la lumière diffuse elle prend une teinte faiblement jaune qui se conserve lorsqu'on l'expose à la lumière solaire.

La semicarbazone de la γ-benzalméthyléthylcétone est incolore et n'est pas influencée par la lumière.

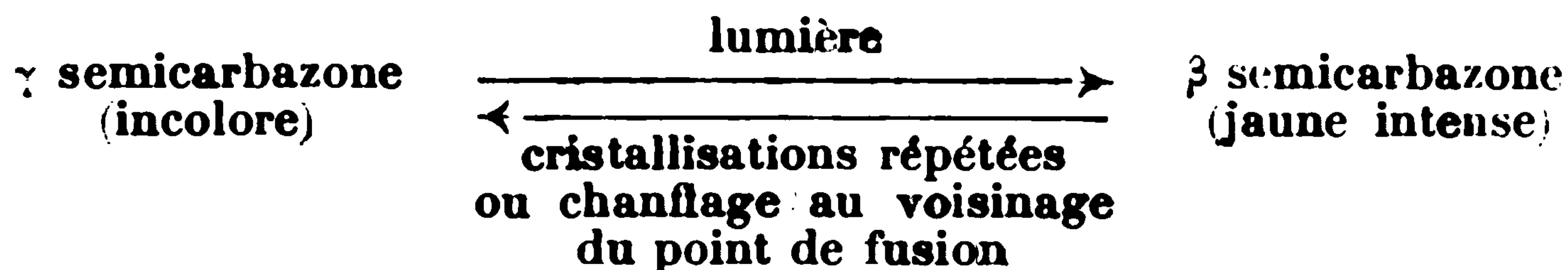
(8) H. Stobbe et K. Bremer, *J. f. prakt. Ch.*, 1929, p. 123, 241.
(9) *Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1482; 1913, t. 103, p. 1365.

	La semicarbazone de la cétone :	Point de fusion	La coloration après l'addition			Observations
			du méthylate à la solution primitive	d'acide acétique au chlorhydrique à la solution contenant le méthylate	du Cl^3Fe à la solution primitive	
1.	α Benzalméthyléthylcétone...........	178°	jaune pâle	incolore	rouge brune	
2.	γ —	204°	incolore	incolore	faiblement rouge orange	
3.	α Anisalméthyléthylcétone	172°	jaune pâle	incolore et puis jaune	brune	La solution primitive se colore en jaune foncé par addition d'acide.
4.	γ —	201°	incolore	incolore	faiblement jaune orange	
5.	α Benzalméthylisobutylcétone	167°	jaune pâle	incolore	rouge brune	
6.	α Anisalméthylisobutylcétone........	155°-157°	jaune pâle	incolore	brune	

La semicarbazone de l'α-anisalméthyléthylcétone d'abord incolore prend immédiatement une coloration jaune intense (forme β) qui se conserve après qu'on l'ait exposée à la lumière solaire.

Cette forme jaune par chauffage à une température voisine du point de fusion se décolore (thermotropie).

Par recristallisation deux ou trois fois répétées cette forme β passe à la forme γ incolore :



Nous avons fait des essais sur l'action du méthylate de soude sur les semicarbazones ci-dessus mentionnées dans les conditions indiquées par H. Stobbe et K. Bremer (10). Nous avons constaté que seulement les semicarbazones provenant des α-cétones se colorent en jaune par le méthylate et se décolorent par addition d'acide acétique ou chlorhydrique, tandis que celles des cétones γ ne subissent aucun changement de couleur.

Les essais au perchlorure de fer, faits dans les conditions de Stobbe et K. Bremer nous ont conduits aux mêmes résultats. Les semicarbazones des cétones α se tautomérisent beaucoup plus facilement que celles provenant des cétones γ, en donnant des colorations intenses.

Le tableau ci-dessus résume les résultats observés en traitant les semicarbazones avec le méthylate de sodium (0gr,01 semicarbazone dissous dans 3 cc. d'alcool méthylique et 30 gouttes de méthylate contenant 4 gr. de sodium dans 100 cc. d'alcool) et le perchlorure de fer (0gr,01 semicarbazone dans 6 cc. d'alcool + 40 gouttes d'une solution alcoolique contenant 0gr,024 $FeCl^3$) :

Partie Expérimentale.

A) *α-Anisalméthylisobutylcétone (formule III). Condensation alcaline.*

7 gr. d'anisaldéhyde, fraîchement distillée, et 5 gr. de méthylisobutylcétone sont dissous dans 34 cc. d'alcool à 96 0/0 et à cette solution on ajoute 4 cc. d'une solution de soude à 10 0/0.

Le mélange réagissant est abandonné à la température ordinaire.

Après trois jours on ajoute un excès d'eau à la solution alcaline, on la neutralise avec de l'acide oxalique et on l'épuise à l'éther. L'extrait éthéré laisse déposer après l'évaporation du dissolvant 9 gr. d'un produit demi-solide.

Une petite portion de ce produit séchée sur une plaque poreuse fond à 40°-45°.

On distille le produit demi-fluide dans le vide (P. éb. 190-191°

(10) *Loc. cit.*

sous 12 mm.) et on le cristallise dans de l'alcool. Feuillets minces jaunâtres fusibles à 46°.

Analyse. — Subst., 0gr,1784; 0gr,5012 CO^2; 0gr,1302 H^2O. — Calculé pour $C^{14}H^{18}O^2$: C 0/0, 77; H 0/0, 8,20. — Trouvé : C 0/0, 76,82; H 0/0, 6,17.

La cétone se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune-orangé.

Dibromure. — L'α-anisalméthylisobutylcétone donne par addition de brome en solution de sulfure de carbone une dibromure cristalline, qui après recristallisation dans la ligroïne se présente en aiguilles brillantes fusibles à 115° avec dégagement d'acide bromhydrique. Se décompose par dissolution dans l'alcool de même avec dégagement d'acide HBr.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1570; 0gr,1548 BrAg. — II. Subst., 0gr,1794: 0gr,1779 BrAg. — Calculé pour $C^{14}H^{18}Br^2$: Br 0/0, 42,30. — Trouvé : Br 0/0, I. 41,92; II. 42,20.

La γ-semicarbazone de l'α-anisalméthylisobutylcétone $CH^3.O.C^6H^4.CH:CH.C(:N.NH.CO.NH^2)CH^2.CH.(CH^3)^2$ est préparée dans les mêmes conditions que la semicarbazone de l'α-benzalméthylisobutylcétone (11) en prenant 0gr,5 de cétone, 0gr,26 de chlorhydrate de semicarbazone et 0gr,24 acétate de potassium.

Le produit incolore séparé après 24 heures et recristallisé dans l'alcool fond à 155-158°.

Analyse — Subst., 0gr,1986; 0gr,4760 CO^2; 0gr,1312 H^2O. — Calculé pour $C^{14}H^{21}O^2N^3$: C 0/0, 65,45; H 0/0, 7,6. — Trouvé : C 0/0, 65,36; H 0/0, 7,4.

Les cristaux incolores jaunissent immédiatement à la lumière diffuse et ne se décolorent pas par exposition aux rayons solaires.

Condensation par l'acide chlorhydrique. — Dans un mélange équimoléculaire d'anisaldéhyde (9 gr.) et de méthylisobutylcétone (6gr,5) refroidie à 0° on introduit un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à refus. La liqueur est ensuite abandonnée à la température ordinaire pendant 3 jours.

Au bout de ce temps on verse le produit de la réaction dans l'eau, on lave à l'ammoniaque et on l'épuise à l'éther. L'extrait éthéré est distillé dans le vide. Entre 130-140° sous 10 mm., il passe un d'aldéhyde anisique qui n'a réagi et vers 180-190° une huile qui cristallise dans un mélange réfrigérent.

Les cristaux souillés de traces d'huile après séchage sur plaque poreuse fondent à 40°.

Sous l'action du brome le produit obtenu par condensation acide donne outre la dibromure à p. f. 115° (identique à celle de l'α-anisalméthylisobutylcétone) une petite quantité d'huile. Le chlorhydrate de semicarbazide donne une semicarbazone à p. f. 155-157° identique à celle obtenue avec l'α-anisalméthylisobutylcétone et par hydrolyse régénère cette cétone à p. f. 46°. Le point de fusion du mélange des deux cétones obtenu par condensation acide (après l'hydrolyse de la semicarbazone) et alcaline reste complètement inchangé

(11) C. V. Gheorghiu et B. Arwentiew, *J. f. prakt. Ch.*, 118, p. 219.

Les eaux-mères de la semicarbazone laissent déposer une petite quantité (indosable) d'un produit incolore à p. f. 186-188°, qui ne subit aucun changement à la lumière. Il est très probable que dans la condensation acide à côté de la cétone α il se forme aussi en petite quantité de la cétone γ et le produit à p. f. 186-188° ne saurait être que sa semicarbazone. En effet les semicarbazones des cétones γ fondent à une temp. plus élevée (tableau ci-dessus).

B) *Semicarbazone de l'α-benzalméthyléthylcétone.*



$C^6H^5.CH{=}CH.C(C^2H^5){=}N.NH.CO.NH^2$

L'α-benzalméthyléthylcétone a été préparé d'après les indications de C. Harries et H. Müller; avec la seule modification que la condensation a eu lieu en solution alcoolique aqueuse.

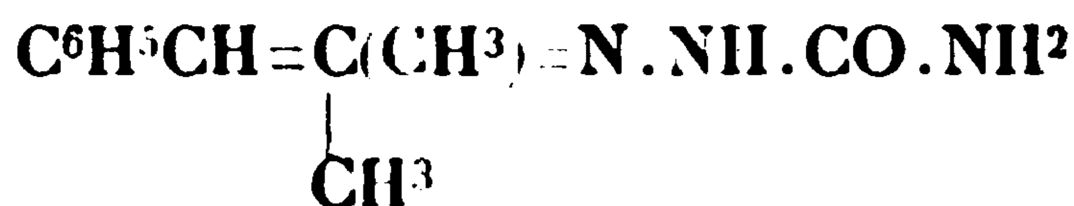
Pour préparer la semicarbazone on dissout 2 gr. de cétone dans 30 cc. d'alcool à 96 0/0 et à cette solution on ajoute $1^{gr},4$ de chlorhydrate de semicarbazide et $1^{gr},3$ d'acétate de soude dissous dans 10 cc. d'eau.

Les cristaux aciculaires incolores séparés après 24 heures et cristallisés dans l'alcool fondent à 173°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1624$; $26^{cc},9$ N^2 (20°, 756 mm.). — Calculé pour $C^{12}H^{15}ON^3$: N 0/0, 19,35.— Trouvé : N0/0, 19,03.

Après séjour prolongé à la lumière diffuse elle prend une nuance faiblement jaune qui se conserve quand on l'expose au soleil.

C) *Semicarbazone de la γ-benzalméthyléthylcétone).*



$C^6H^5CH{=}C(CH^3){=}N.NH.CO.NH^2$ (branche : CH^3)

La benzalméthyléthylcétone a été préparée d'après la méthode de Harries et Müller (12) par condensation sous l'action de gaz chlorhydrique.

On obtient la même cétone aussi par condensation sous l'action de l'acide sulfurique. La semicarbazone, préparée de la même manière que son isomère provenant de la cétone α, se présente en cristaux incolores à p. f. 204° (dégagement gazeux). Elle ne subit aucun changement sous l'action de la lumière même après plusieurs mois.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1500$; $0^{gr},3648$ CO^2; $0^{gr},0903$ H^2O. — Calculé pour $C^{12}H^{15}ON^3$: 0/0, 66,3; H 0/0, 6,9. — Trouvé : C 0/0, 66,3: N 0/0, 6,7.

D) *α-Anisalméthyléthylcétone* $CH^3O.C^6H^4.CH : CH.CO.C^2H^5$.

Cette cetone fut préparée pour la première fois par Kenje Iwamoto (11) en condensant l'anisaldéhyde avec la méthyléthylcétone par l'action de la soude en solution aqueuse. Nous avons opéré en solution alcoolique.

(12) *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 966.

13gr,6 d'aldéhyde anisique et 7gr,2 de méthyléthylcétone sont dissous dans 70 cc. d'alcool (96 0/0) et à cette solution on ajoute 8 cc. d'une solution aqueuse de soude à 10 0/0. 16 heures après il se se sépare une huile et une petite quantité d'une substance solide et incolore.

On décante ou lave le résidu à l'éther et on cristallise dans l'alcool, p. f. 194°. Ce produit pourrait être un dimère, dont la formation est fréquente lors de la condensation réalisée en solution alcoolique (13).

Analyse. — Subst., 0gr,0928; CO^2, 0gr,2569; H^2O, 0gr,053. — Calculé pour $(C^{12}H^{14}O^2)^2$: C 0/0, 75,8; H 0/0, 7,4. — Trouvé : C 0/0, 75,49; 7,45.

On verse la solution alcoolique débarrassée du produit solide dans de l'eau, on le neutralise avec de l'acide oxalique et on distille l'huile séparée dans le vide.

Entre 182-185° sous 10 mm. passe une huile qui cristallise par refroidissement. P. f. 59°, identique à celui indiqué par Kenje et Iwamoto.

La semicarbazone γ, $CH^3O.C^6H^4CH:CH.C.(:N.NH.CO.NH)C^2H^5$. préparée d'après la technique ci-dessus indiquée, incolore au moment de la formation jaunit immédiatement à la lumière (forme β). P. f. 172°. Elle se décolore par chauffage près du point de fusion.

Analyse. — Subst., 0gr,1320; 19cc,9, N^2 (20°,8, 748mm,5). — Calculé pour $C^{13}H^{17}O^2N^3$: N 0/0, 17. — Trouvé : N 0/0, 17.1.

E) γ-*Anisalméthyléthylcétone*, $CH^3O.C^6H^4CH:C(CH^3)\text{-}CO.CH^3$

Nous avons obtenu cette cétone par la méthode indiquée par Kenje Iwamoto (14) en saturant avec du gaz chlorhydrique un mélange équimoléculaire d'aldéhyde anisique et de méthyléthylcétone. On décompose avec de l'eau le chlorhydrate cristallin formé après 3 jours, on neutralise avec une solution de la soude et on distille dans le vide l'extrait éthéré. Eb. sous 10 mm., 168-170°,1 P. f. du produit séché sur plaque poreuse 28°, identique à celui indiqué par Iwamoto.

La semicarbazone

$$CH^3O.C^6H^4CH{=}C(CH^3)\text{-}C(CH^3){=}N.NH.CO.NH^2$$

préparée comme dans les cas précédents se présente en feuillets blancs fusibles à 201° avec dégagement gazeux.

Analyse. — Subst., 0gr,1014; 15cc,8 N^2 (21°, 738 mm.). — Calculé pour $C^{13}H^{17}O^2N^3$: N 0/0, 17. — Trouvé : N 0/0, 17,11.

Elle n'est pas influencée par la lumière.

(13) *Bull. chem. Soc. Japan*, t. 2, p. 51; *Central Blatt.*, 1927, p. 2927.
(14) Heilbron et Fr. Irving, *Chem. Soc.*, 1929, p. 931.
(15) *Central Blatt.* 1927, t. 1, p. 2730 indique pour cette substance le p. éb. 278-281° sous 12 mm. probablement par une faute d'impression.

En attendant que de nouvelles expériences en cours viennent compléter les résultats ci-dessus consignés, nous adressons à M. le professeur A. Obregia les remerciements les plus chaleureux pour le bienveillant intérêt qu'il nous témoigne ainsi que pour les moyens mis à notre disposition.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Jassy.

N° 22. — Préparation des amines primaires et secondaires par catalyse ; par MM. A. GUYOT et M. FOURNIER.

(9.12.1929.)

La préparation des amines, par condensation catalytique de l'ammoniac avec les alcools les plus divers, a été décrite en 1910 par Sabatier et Mailhe (1) au cours de leurs belles recherches sur l'emploi de la catalyse en Chimie organique.

La réaction s'effectuant avec élimination d'eau, ces savants se sont naturellement adressés aux catalyseurs de déshydratation proprement dits, alumine, thorine, oxyde bleu de tungstène etc., ou à des catalyseurs mixtes, catalyseurs de déshydratation et d'hydrogénation, tels que l'oxyde titanique, la zircone, l'oxyde chromique, l'oxyde bleu de molybdène, etc., dont ils expliquent l'intervention par la formation transitoire entre l'oxyde et l'alcool d'une sorte d'éther-sel qui réagirait ensuite sur l'ammoniac comme dans la méthode classique de Hofmann.

Avec de la thorine et un alcool forménique, par exemple, il se formerait tout d'abord un « thorinate » :



$$(1)\qquad 2\,(C^nH^{2n+1}OH) + ThO^2 = H^2O + ThO\,(OC^nH^{2n+1})^2$$

qui régénèrerait la thorine au contact de l'ammoniac et donnerait l'amine primaire correspondante :



$$(2)\qquad ThO(OC^nH^{2n+1})^2 + 2NH^3 = H^2O + ThO^2 + 2\,(C^nH^{2n+1}NH^2)$$

Or, au cours de recherches qui avaient un tout autre but à l'origine, nous avons reconnu que les métaux catalyseurs d'hydrogénation proprement dits tels que le nickel, le cobalt, le cuivre, etc. peuvent remplacer dans ces préparations les catalyseurs de déshydratation préconisés par Sabatier et Mailhe, et cela très avantageusement parce que travaillant à température beaucoup plus basse et évitant toute formation de carbure éthylénique aux dépens de l'alcool.

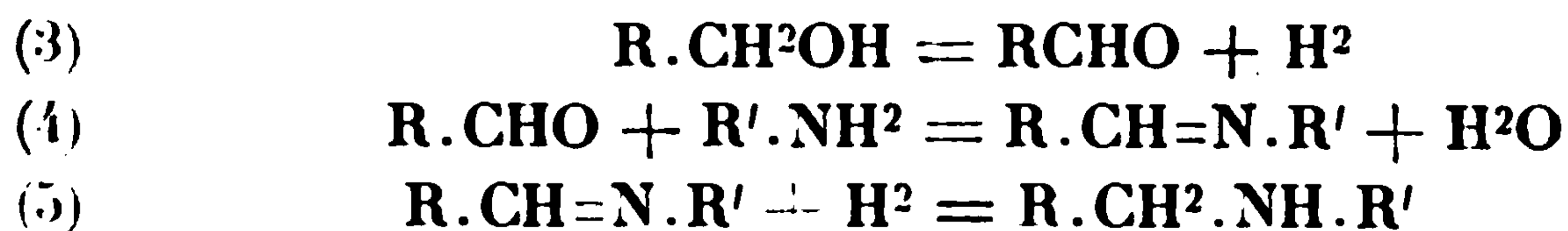
Il ne saurait plus être question ici de la formation transitoire d'un éther-sel comme dans la méthode Sabatier et Mailhe puisque nous avons affaire à des métaux proprement dits et nous expliquons le mécanisme de la réaction par un processus qui peut s'analyser comme suit :

Sous l'influence du catalyseur l'alcool se transformerait d'abord en

(1) P. Sabatier et Mailhe, *C. R.*, 1909, t. 148, p. 898 ; *C. R.*, 1911, t. 153, p. 160 ; *C. R.*, 1911, t. 153, p. 1204.

aldéhyde (ou en cétone) par déshydrogénation (équation 3), laquelle réagirait aussitôt sur l'ammoniac ou l'amine mise en œuvre pour donner une aldimine (ou une cétimine) simple ou substituée (équation 4) qui conduirait à la base nouvelle par fixation de l'hydrogène libéré dans la première phase (équation 5).

Le processus de la réaction pourrait donc s'écrire :



(3) $$R.CH^2OH = RCHO + H^2$$

(4) $$R.CHO + R'.NH^2 = R.CH{=}N.R' + H^2O$$

(5) $$R.CH{=}N.R' + H^2 = R.CH^2.NH.R'$$

avec la réaction globale :



(6) $$R.CH^2OH + R'.NH^2 = R.CH^2.NH.R' + H^2O$$

Le dédoublement de l'alcool (équation 3), qui en l'absence d'amine serait limité par la réaction inverse, se poursuivrait ici jusqu'à transformation totale puisque deux des facteurs de l'équilibre disparaîtraient au fur et à mesure de leur formation conformément aux équations 4 et 5.

A l'appui de cette interprétation, disons de suite qu'il nous a été possible, dans certains cas, de saisir en cours d'opération les aldéhydes ou les cétones dont nous admettons la formation intermédiaire.

Pour préparer les amines par notre procédé, il suffit en principe de faire passer sur une traînée de nickel chauffé vers 160-200° un mélange de vapeurs d'alcool et d'ammoniac ou d'une base primaire quelconque; mais la production est assez faible et il est bien préférable, lorsqu'on n'est pas limité par des pressions excessives, d'opérer en phase liquide dans un autoclave muni d'un agitateur énergique. On sépare ensuite par une simple distillation l'amine nouvelle de l'eau formée dans la réaction et des matières premières qui n'ont pas réagi et qui peuvent, sans autre purification, servir pour une nouvelle opération.

La température a une influence prépondérante sur la marche de la réaction et doit être déterminée dans chaque cas particulier en raison de la nature des produits qu'on veut obtenir : à 150°, par exemple, avec l'ammoniac et le cyclohexanol il ne se forme pratiquement, en autoclave, que de la monocyclohexylamine tandis qu'à 190° on obtient presque uniquement que de la dicyclohexylamine.

Comme il était facile de le prévoir, le nickel peut être remplacé dans toutes ces préparations pas l'un quelconque des métaux communs (cobalt, cuivre, fer, etc.) connus comme catalyseurs d'hydrogénation ; cependant le nickel semble plus particulièrement indiqué et c'est avec ce métal que nous avons effectué la plupart de nos essais.

Lorsqu'on opère en autoclave la quantité de catalyseur à mettre en œuvre peut être minime ; il est toutefois avantageux, pour abréger la durée de l'opération, de travailler avec un large excès de catalyseur, soit environ 5 à 10 0/0 du poids de l'alcool ; il n'en résulte aucune dépense supplémentaire, le même catalyseur pou-

vant servir pour un grand nombre d'opérations, du moins lorsqu'on emploie des produits suffisamment purs.

Puisque nos amines résultent de l'hydrogénation d'aldimines ou de cétimines, nous ne pouvons obtenir, du moins en principe, que des amines primaires ou secondaires ; de fait nous n'avons jamais rencontré de bases tertiaires au cours de nos recherches et Mignonac (2) n'en a pas davantage signalé la formation dans la mise en œuvre de son intéressant procédé de préparation des amines par hydrogénation d'un mélange équimoléculaire d'ammoniac et d'aldéhydes ou de cétones. L'obtention de bases tertiaires, formées en vertu d'un mécanisme différent et facile à concevoir, n'est cependant pas exclue d'une façon absolue puisque Skita et Keil (3) ont obtenu ces bases en quantité abondante par hydrogénation d'un mélange d'ammoniac et d'aldéhyde en présence de platine colloïdal ; ce n'est, pensons-nous, qu'une question de température et de catalyseur.

Un premier avantage de notre méthode réside dans ce fait que les catalyseurs métalliques travaillent à température beaucoup plus basse que les catalyseurs de déshydratation ; on évite ainsi toute altération de l'amine et toutes complications de réaction qui en sont la conséquence.

Mais l'intérêt principal de la méthode est dû à ce que les catalyseurs métalliques n'ont aucune tendance à donner aux dépens de l'alcool mis en œuvre de ces carbures éthyléniques dont la formation est presque inévitable avec les catalyseurs de déshydratation. Les rendements seront donc en général plus élevés et les traitements plus simples.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Cyclohexylamine. — On introduit dans un autoclave muni d'un agitateur énergique (appareil « Le Catalytic ») 750 gr. de cyclohexanol et 75 gr. de nickel obtenu par réduction à 300° de son oxyde et on sature à froid et sous pression le liquide de gaz ammoniac en reliant l'appareil à un tube d'ammoniac liquéfié et faisant fonctionner l'agitateur. La saturation terminée, on isole la bombe d'ammoniac et chauffe le contenu de l'autoclave à 150° en continuant à agiter ; la pression monte à 20 kilos.

En maintenant la température constante, on observe une absorption rapide d'ammoniac et la pression tombe bientôt au-dessous de 15 kilos. On laisse refroidir, sature comme plus haut par une nouvelle quantité d'ammoniac et réchauffe le liquide à 150°. La pression monte de nouveau à 20 kilos pour descendre plus lentement au-dessous de 15 kilos, la température étant toujours maintenue à 150°. Après une troisième charge d'ammoniac, l'opération peut être considérée comme pratiquement terminée car la chute de pression devient très lente.

On laisse refroidir, sépare par décantation et filtration le nickel qui a conservé toute son activité et peut servir pour une nouvelle

(2) MIGNONAC, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 223.
(3) SKITA et KEIL, *D. ch. G.*, 1928, t. 61, p. 1682.

opération, additionne le filtrat d'acide sulfurique étendu jusqu'à réaction faiblement acide et le soumet à l'entraînement à la vapeur. On récupère ainsi 260 gr. de cyclohexanol qui ont échappé à la réaction et peuvent rentrer, sans autre purification, dans une nouvelle préparation. La solution sulfurique des bases est alors rendue alcaline par une quantité de soude équivalente à la quantité d'acide sulfurique mise en œuvre et de nouveau entraînée à la vapeur. Le mélange d'amines distille rapidement et il ne reste bientôt plus dans le ballon que quelques gouttes d'une huile incristallisable, insoluble dans l'eau et en quantité trop faible pour pouvoir être identifiée avec certitude (1). Le liquide d'entraînement est additionné largement d'une lessive de soude concentrée; le mélange d'amines, primitivement soluble dans l'eau, au moins partiellement, s'insolubilise et vient surnager sous forme d'un liquide incolore qu'on récolte par décantation et sèche sur de la potasse solide. On obtient ainsi 470 gr. d'un produit dont 92 0/0, soit 432 gr. distillent entièrement à 134° sous la pression atmosphérique et sont formés de cyclohexylamine pure.

Le résidu de la distillation, traité à part, fournit encore une dizaine de grammes de monocyclohexylamine; le reste, soit environ 25 gr., est constitué par la dicyclohexylamine.

Au total, sur 750 grammes de cyclohexanol mis en œuvre, 490 sont entrés en réaction et ont donné 442 gr. de cyclohexylamine, soit un rendement de 91 0/0.

Le mode de traitement que nous venons de décrire a l'avantage de séparer tous les termes de la réaction, mais il est un peu long; en pratique il suffira de soumettre à la distillation fractionnée le contenu de l'autoclave pour isoler la cyclohexylamine presque pure; ce mode de traitement est d'ailleurs le seul possible avec certaines amines, trop péniblement entraînables à la vapeur d'eau, que nous rencontrerons plus loin.

Il n'est même pas nécessaire d'isoler en substance le cyclohexanol utilisé pour cette préparation; on peut se contenter de charger l'autoclave de phénol et de catalyseur, d'hydrogéner le phénol en phase liquide par la méthode de Brochet et, l'hydrogénation terminée, de remplacer l'hydrogène par de l'ammoniac sous pression: une simple rectification du contenu de l'autoclave fournit la base dans un état de pureté suffisant pour la plupart des emplois.

Dicyclohexylamine. — La dicyclohexylamine se prépare et s'isole exactement comme la monocyclohexylamine avec cette différence qu'il faut opérer à 190° lors de l'amination. On l'obtient encore en faisant agir à 180-190° le cyclohexanol sur la monocyclohexylamine.

Dans les deux cas le produit obtenu est très pur et le rendement atteint facilement 95 0/0.

Cyclohexylaniline. — En remplaçant dans la préparation de la

(1) Ces huiles, qui se forment d'ailleurs en quantité minime, semblent résulter de la condensation de la cyclohexanone sur elle-même sous l'influence de l'ammoniac, condensation suivie d'une hydrogénation et d'une amination plus ou moins avancée.

cyclohexylamine l'ammoniac par de l'aniline, opérant à 180° et traitant comme plus haut le contenu de l'autoclave, on obtient sans difficulté avec des rendements presque théoriques la cyclohexylaniiine, huile incolore distillant à 191-192° sous 73 mm. et se solidifiant à basse température en gros cristaux incolores et transparents fondant à + 14°. Dérivé acétylé fondant à 69-70°.

A signaler comme seule particularité la formation simultanée d'une quantité d'ailleurs infime de diphénylamine dont on débarrasse facilement la base par traitement avec un acide étendu.

Nous avons préparé de la même façon et obtenu avec des rendements de même ordre de grandeur :

La 2-méthyl-cyclohexylamine [ammoniac + 1-méthyl-cyclohexanol-(2)]. — Liquide bouillant à 146-148° sous la pression atmosphérique; dérivé acétylé $C^9H^{17}ON$, gros cristaux fondant à 121-122°.

La 1-méthyl-cyclohexyl-(4)-aniline [aniline + 1-méthyl-cyclohexanol-(4)]. — Liquide distillant à 199° sous 81 mm.; dérivé acétylé $C^{15}H^{21}ON$, fines aiguilles fondant à 92-93°.

La cyclohexyl-paratoluidine [paratoluidine + cyclohexanol]. — Cristaux fondant à 38° et distillant à 201-202° sous 86 mm.; dérivé acétylé $C^{15}H^{21}ON$ gros prismes incolores et transparents fondant à 64°.

La méthylcyclohexyl-(2)-paratoluidine [paratoluidine + 1-méthyl-cyclohexanol-(2)]. — Signalons à propos de cette dernière base une particularité dont nous nous proposons de poursuivre l'étude; par cristallisation fractionnée de son chlorhydrate nous avons obtenu deux sels de même composition centésimale mais de solubilités très différentes. Les alcalis libèrent du sel le moins soluble une base distillant à 205-207° sous 75 mm. et cristallisant en aiguilles fondant à 33°. Son dérivé acétylé se présente en cristaux nacrés fondant à 84-85°. Le chlorhydrate le plus soluble fournit dans les mêmes conditions une base huileuse et iucristallisable, distillant sensiblement à la même température et dont le dérivé acétylé fond à 87-88°. Le mélange des deux dérivés acétylés fond vers 80°. Il s'agit donc ici de deux composés isomères, l'isomérie étant sans doute de même nature que celle observée par M. Vavon et ses élèves sur les cyclohexanols.

Ajoutons enfin que dans la préparation de cette base et dans la préparation de la cyclohexylamine, les rendements, tout en restant encore très satisfaisants, sont cependant inférieurs aux rendements observés dans les antres cas par suite de la formation d'une certaine quantité de ces « huiles neutres » dont nous avons déjà signalé la formation lors de la préparation de la cyclohexylamine. En outre ls réaction est plus lente et semble contrariée par une sorte d'empêchement stérique dû à la présence du radical aliphatique dans le voisinage immédiat de l'hydroxyle.

Pour généraliser ce nouveau mode de préparation des amines, qui nous a donné des résultats si satisfaisants dans le cas du cyclohexanol et de ses homologues, il convenait ensuite de faire quelques essais en opérant avec les alcools méthyliqne, éthylique, propylique, etc. Disons de suite que ces essais nous ont donné les bases cherchées mais que dans la plupart des cas les rendements

ont été inférieurs aux rendements observés plus haut ; ce n'est là d'ailleurs qu'une question de mise au point dont nous poursuivons l'étude.

Par contre il nous a été possible de saisir dans quelques cas particuliers les aldéhydes et les cétones dont nous avons admis la formation intermédiaire et de confirmer ainsi le mécanisme de la réaction, tel que nous l'avons exposé au début de ce mémoire.

Mono et diéthylamine. — Un courant de gaz ammoniac saturé de vapeurs d'alcool éthylique par barbotage dans de l'alcool chauffé au voisinage de son point d'ébullition circule lentement dans un tube de verre renfermant une petite quantité de nickel chauffé vers 190°. A la sortie du tube les gaz traversent une colonne arrosée d'eau qui dissout les amines formées, l'ammoniac en excès et éventuellement l'aldéhyde qui n'aurait pas réagi. La solution aqueuse, neutralisée par l'acide chlorhydrique, évaporée à sec, reprise par l'alcool, etc., nous a fourni un mélange de chlorhydrates d'où nous avons retiré, par les méthodes classiques, 60 grammes de monoéthylamine et 40 grammes de diéthylamine. Nous n'avons pas rencontré de triéthylamine, ni d'aldéhyde en excès, toutefois les gaz et vapeurs à la sortie du tube de catalyse n'étaient pas intégralement absorbables par l'eau et différentes analyses effectuées su le gaz prélevés à la sortie de la colonne d'absorption nous ont révélé la présence en proportion variable de CO, CH^4, CO^2, H^2. La réaction entre l'alcool et l'ammoniac n'est donc pas quantitative. D'autre part la production est faible et ne dépasse guère 6 grammes à l'heure pour un tube de 50 centimètres de longueur.

Ethylaniline. — On introduit dans un autoclave muni d'un agitateur rapide et capable de tenir une pression de 18-20 kilos.

500 gr. d'aniline
500 gr. d'alcool éthylique à 95 0/0
et 50 gr. de nickel

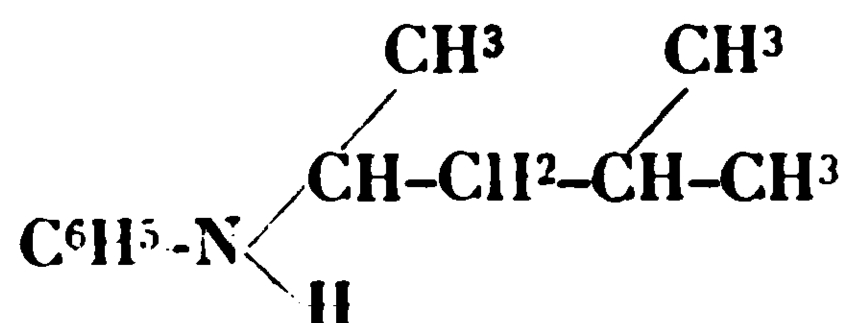
et tout en agitant porte et maintient pendant 12 heures le contenu de l'autoclave à 170-180°. (On constate après refroidissement une certaine pression, environ 3 kgr. due en grande partie de à l'hydrogène). Le contenu de l'autoclave est distillé à la pression ordinaire et la portion 195-230° traitée par l'acide chlorhydrique concentré dans les proportions indiquées par MM. Blume et Klöffler (5). Le chlorhydrate de monoéthylaniline cristallise par refroidissement. On l'essore et le traite par un léger excès de soude caustique. La monoéthylaniline brute ainsi libérée, et purifiée une seconde fois de la même façon, fournit la monoéthylaniline pure que nous avons caractérisée par son point d'ébullition et par son dérivé acétylé, $C^{10}H^{13}ON$, cristallisé en gros prismes fondant à 53°. Le taux de transformation, calculé sur l'aniline mis en œuvre, n'a pas dépassé 30 0/0.

Nous avons préparé de la même façon et avec des rendements du même ordre de grandeur la monométhylaniline (alcool méthy-

(5) Blume et Kloeffer, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 3276.

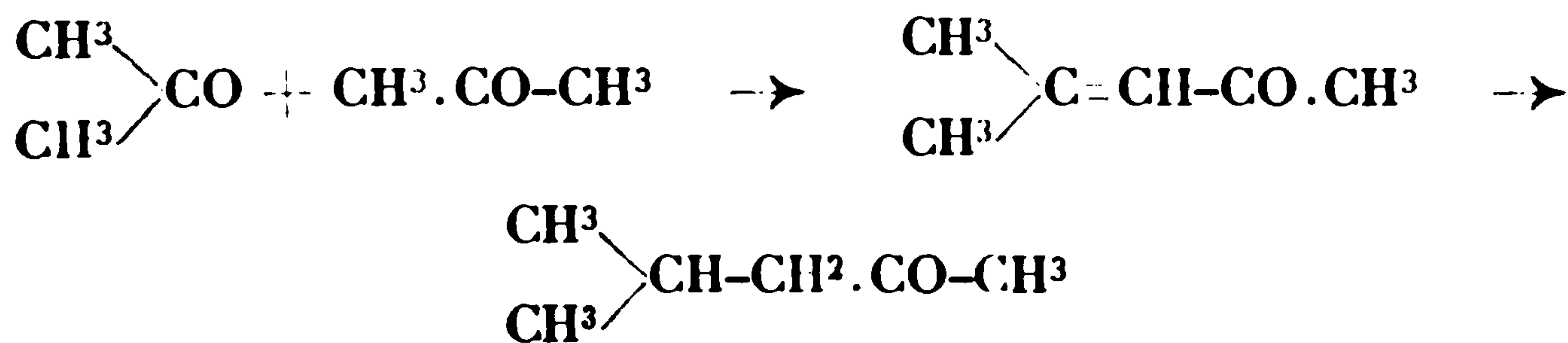
lique + aniline) et monoéthylparatoluidine (alcool éthylique + paratoluidine).

Dans les mêmes conditions opératoires, l'alcool isopropylique et l'aniline nous ont donné, au lieu de l'isopropylaniline attendue, une base nouvelle bouillant beaucoup plus haut, que nous avons pu facilement isoler à l'état pur grâce à la faible solubilité de son chlorhydrate. Bien que présentant à l'analyse la même composition centésimale que la diisopropylaniline, il ne saurait s'agir ici d'une base tertiaire car elle donne avec l'anhydride acétique un dérivé acétylé fondant à 67°, et nous avons affaire en réalité à une base secondaire de constitution :



dont la formation s'explique par le processus suivant :

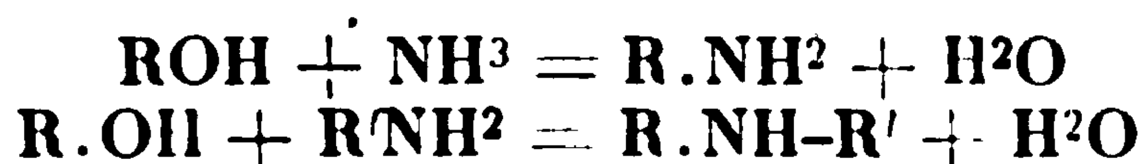
Sous l'influence du milieu alcalin, l'acétone formée dans la première phase de la réaction se condense sur elle-même et donne naissance à de l'oxyde de mésityle qui s'hydrogène en méthylisobutylcétone :



méthylisobutylcétone dont nous avons pu déceler la présence dans les produits de la réaction ; tout se passe donc en dernière analyse comme si nous avions chauffé en autoclave un mélange d'aniline et d'isobutylcarbinol puisque la première action du nickel sur l'isobutylcarbinol serait de donner par déshydrogénation la méthylisobutylcétone.

Ajoutons à l'appui de cette interprétation que nous avons pu reproduire la même base, caractérisée par son point d'ébullition et le point de fusion de son dérivé acétylé, précisément par condensation du méthylisobutylcarbinol avec de l'aniline en présence de nickel. Dans les deux cas les rendements sont assez médiocres et nous ne signalons cette préparation que parce qu'elle constitue une preuve indirecte du mécanisme de la formation des amines, tel que nous l'avons exposé au début de ce mémoire.

Résumé. — L'emploi des catalyseurs usuels d'hydrogénation (Ni, Co, Cu, etc.) et plus particulièrement de Ni permet d'effectuer les réactions :



$$ROH + NH^3 = R.NH^2 + H^2O$$
$$R.OH + R'NH^2 = R.NH\text{-}R' + H^2O$$

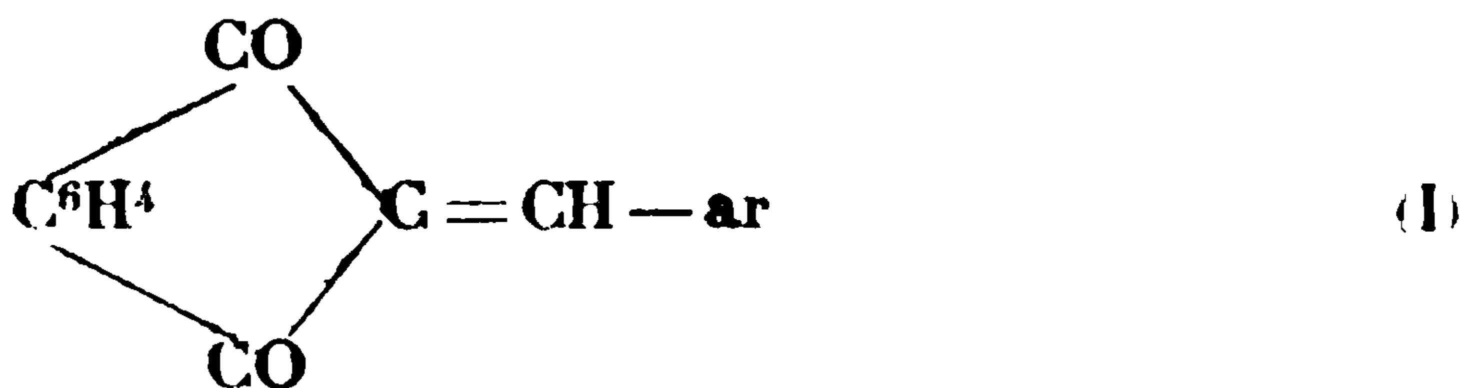
avec une facilité et des rendements tels que ce mode de formation des amines en est également dans bien des cas le meilleur procédé de préparation.

(Laboratoire de recherches de la Compagnie de produits chimiques et électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Salindres.)

N° 23. — Une nouvelle réaction pour les aldéhydes aryliques; par Mircea V. IONESCU.

(18.11.1929.)

Des recherches antérieures (1) ont montré que les aldéhydes aryliques (aromatiques) se condensent avec l'indanedione pour former les arylidène-indanediones correspondantes (les carbindogénides) du type I :



Cette réaction ne permet pas, dans certains cas, que la formation et surtout la séparation de l'arylidène-indanedione se fasse toujours facilement et avec de bons rendements ; dans certaines conditions (2) et dans certains cas l'isolement de l'arylidène-dérivé devient impossible.

Pour ce motif et encore pour d'autres considérations (3) j'ai cherché une autre méthode de condensation des aldéhydes aryliques avec l'indanedione ; les essais entrepris dans ce but ont montré que la condensation des aldéhydes aryliques avec l'indanedione, en solution alcoolique et en présence de pipéridine comme catalyseur, conduit, après une légère ébullition, au résultat désiré (4).

Cette méthode remplit, d'après notre opinion, toutes les conditions pour que la condensation ci-dessus constitue une nouvelle réaction d'identification des aldéhydes aryliques ; en effet :

(1) Wislicenus et A. Kötzle, *Lieb. Am.*, 1887, t. 252, p. 75. — St. V. Kostanecky, *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 1183 et 2190; 1898, t. 31, p. 720. — Nölting et Blum, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2467. — E. Hoyer, *D. ch. G.*, t. 34, p. 3269-3274. — Liebermann, *D. ch. G.*, t. 30, p. 3137. — D. Radulescu et M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1924, t. II, p. 174-179.

(2) Surtout à partir de petites quantités des composants.

(3) M. Ionescu et St. Secareanu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1927, t. III, p. 255; *Central Blatt*, 1927, t. II, p. 832.

(4) Par cette méthode M. M. D. Radulescu et A. Georgescu ont préparé quelques nouveaux carbindogénides à savoir : les chlor-benzylidène-, l'ortho-méthoxy-benzylidène-, les méthoxy-salicylidène-, le nitro- et l'homo-salicylidène-, ainsi que les α-méthyl-, α-chloro-, ortho- et méta- nitro-cinmylidène- indanediones (sous presse).

a) La formation des arylidène-indanediones, par condensation des aldéhydes aryliques avec l'indanedione en solution alcoolique et en présence de la pipéridine, est générale.

b) Le produit de la réaction, qui dans beaucoup de cas est formé aussi par d'autres substances à côté de l'arylidène-indanedione (3), peut être facilement isolé, en se déposant immédiatement à l'état cristallin insoluble.

c) La sensibilité et la vitesse de la réaction ne sont pas modifiées même dans le cas où la condensation est faite avec de petites quantités d'aldéhyde et d'indanedione (environ 0gr,1 de composant); le produit de la réaction se forme et s'isole de la même manière et avec la même facilité aussi dans ces conditions.

d) La condensation de petites quantités d'aldéhydes et d'indanedione (inférieure à 0gr,2) conduit à l'isolement exclusif de l'arylidène-indanedione correspondante; dans ces conditions, les produits secondaires de la réaction ne paraissent plus (5), de telle manière que le simple lavage du produit séparé de la condensation permet, dans presque tous les cas, l'isolement de l'arylidène-indanedione à l'état de pureté.

e) Les arylidène-indanediones formées dans ces conditions et isolées à l'état de pureté, peuvent être facilement caractérisées ; en effet elles sont des substances cristallines (6) colorées (7) qui se dissolvent dans l'alcool avec une coloration jaune jusqu'à l'orangé ; leur solution alcoolique vire, quand on ajoute des alcalis, en s'approfondissant vers l'orangé jusqu'au rouge-violet (8).

f) Ces réactions sont très simples, très rapides et facile à exécuter (réactions d'éprouvette).

g) Le réactif (l'indanedione ou le dicétohydrindène) est une substance, qui peut être facilement préparée (9), on même elle peut être trouvée dans le commerce (maisons Kahlbaum, Schuchardt ou Merck).

h) Dans les mêmes conditions (10) et pour de petites quantités

(5) Elles restent dans les eaux-mères alcooliques de la réaction ; par contre, la condensation de grandes quantités d'aldéhyde et d'indanedione, mène, à côté de l'arylidène-indanedione, à des appréciables quantités de produits secondaires, difficilement solubles dans l'alcool, lesquels se déposent à côté de l'arylidène-indanedione. (Voir M. Ionescu et St. Secareanu *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1927, t. III, d. 256; *Central Blatt* 1927, t. II, p. 832.

(6) A point de fusion caractéristique.

(7) Les colorations varient du jaune-pâle jusqu'au rouge-orangé et même au bordeaux.

(8) Exception est faite seulement par quelques arylidène-indanediones, à savoir les *p*-amino- et les poly-alcoxy-benzylidène-indanediones, pour lesquelles le virage est hypsochrome (inverse).

(9) *D. ch. G.*, t. 20, t. 593; *Lieb. Ann.*, t. 252, p. 76; *D. ch. G.*, t. 30, p. 385.

(10) Mais si les conditions sont modifiées de telle manière que la durée de l'ébullition est augmentée au-dessus de 15 minutes et que les quantités des composants, mises en réaction, sont de même augmentées d'une façon appréciable (environ dix fois, c'est-à-dire en partant au moins d'un gramme d'indanedione) notre réaction ne reste

Tableau des propriétés
des arylidènes-indanediones dérivées des différentes aldéhydes aromatiques.

Aldéhydes			Arylidène-indanediones correspondantes				
Nom	Point de fusion	Point d'ébullition	Point de fusion	Couleur de la : Substance solide	Solution alcolique	Solution alcolique-alcaline	Solution sulfurique
Benzoïque	—	180°	153–154°	Paille	Janne pâle	Janne foncé	Jaune orauge
o-Toluique	—	200	150–152	Citron	» »	Jaune orangé	» »
m- »	—	198	157°	Paille	» »	» »	» »
p- »	—	204	133–135°	»	» »	Jaune pâle	Orange
o-Chloro-benzoïqne	— 4°5	213	130–132	Citron	» »	Orange	»
m- » »	17–18°	213	178–179	Paille	» »	Jaune orangé	»
p- » »	47°5	213	177–178	»	» »	Janne foncé	»
o-Nitro- »	45	—	183°	Citron	» »	» »	Janne citron
m- » »	58	—	246–247°	Paille pâle	» »	» »	» »
p- » »	106	—	228–230	Citron	» »	» »	» »
Furfurol	—	161°	199–201	»	Jaune	» »	Orange
o-Méthoxy-benzoïque	35°	—	162–163	»	Jaune citron	Jaune orangé	Rouge orange
Anisique (aubépine)	—	248°	155–157	»	» »	» »	Orange foncé
Salicylique	—	196,5	195°	Jauoe orangé	Jaune	Rouge violet	Jaune
m-Oxy-benzoïque	104°	—	222	Citron	Jaune citron	Jaune orangé	Orange
p- » »	115	—	240	Jaune	» »	Orange	»

Pipéronylique	[illegible]	[illegible]	[illegible]				
2.3-Méthoxy-salicylique		264	222–225	Jaune d'œuf	»	Rouge violet	Orange
2.4- » »	63°		211–217	» »	»	» »	»
5-Nitro-salicylique	126	—	260–265	Jaune	Jaune abricot	Rose orangé	Jaune
4-Bromo-salicylique	52	—	229–230	Jaune d'œuf	Jaune	Rouge violet	Jaune citron
Homo-salicylique	56	—	193–196	Jaune orangé	Jaune foncé	» »	Jaune
Cinnamique	—	128° (1)	150–151	» »	Jaune	Orange	Rouge orangé
α-Méthyl-cinnamique	41°5	154	162–164	» »	»	Jaune orangé	Orange
α-Chloro- »	36	—	189–191	Paille	Jaune citrun	Orange	Rouge améthyste
o-Nitro- »	127	—	218–220	Citron	Jaune	»	Orange
m-Nitro- »	116	—	255–256	Jaune	Jaune pâle	Jaune orangé	»
Pipéronyl-acroléine	87	—	224–226	Orange	Jaune foncé	Jaune rosé	Violet
Asarylique	114	—	206°	»	» »	Jaune pâle	Rouge violet
β-Méthoxynaphtalique	34	—	210–212	»	Jaune	Jaune foncé	Violet
α-Oxy-naphtalique	181	—	247°	Brique	Orange	Rouge fuxine	»
β-Oxy- »	81	—	221	»	»	Rouge	Bleu violet (4)
p-Diméthylaminobenzoïque	73	—	198–200°	Rouge (3)	Orange foncé	Jaune pâle	Jaune citron
o-Phtalique	52	—	170°	Bordeaux	Rose orange	Rouge brun	Orange brun
m-Phtalique (iso)	89	—	271	Crême pâle	Crême pâle	Jaune	Jaune
p-Phtalique (téré)	116	—	320	Jaune orangé	Jaune	»	Orange
1-Naphtalique	—	150° (2)	172	Orange	Jaune citron	»	Bleu violet

(1) Sons 20 mm. pression.
(2) Sons 13 mm. pression.
(3) Bleu métallique par recristallisation de l'alcool.
(4) Virage orangé.

de composants mises en réaction, aucune autre substance ne réagit avec l'indanedione.

Sur la base de ces données, j'ai établi, pour l'exécution de la nouvelle réaction, la méthode suivante :

« *Un peu d'indanedione et peu d'aldéhyde* (11) *sont dissoutes dans 1 cm³ d'alcool bouillant* (*dans une éprouvette*) ; *on ajoute à la solution 2 jusqu'à 3 gouttes d'une solution alcoolique diluée* (*10 0/0 environ*) *de pipéridine et on chauffe 2 jusqu'à 3 minutes. On neutralise ensuite avec une à deux gouttes d'acide acétique cristallisable, on refroidit et on filtre la masse cristalline colorée, qui s'est déposée ; par lavage avec un peu d'alcool froid sur le filtre, celle-ci devient pure et est constituée par l'arylidène-indanedione correspondante à l'aldéhyde mise en réaction.* »

La caractérisation de l'arylidène-indanedione formée peut être mise en évidence par l'ensemble des propriétés (couleur de la substance à l'état solide, coloration des solutions alcooliques, alcoolique-alcalines et sulfurique, détermination du point de fusion de la substance), qu'on peut voir dans le tableau ci-dessus.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj (Roumanie.)

N° 24. — A propos de la sodation des cyclanols ; par MM. S. SABETAY et J. BLÉGER.

(19.12.1929.)

Le problème de la préparation de dérivés métalliques des cyclanols — en vue d'obtenir des éthers-oxydes — fait l'objet de quelques mémoires parus ces dernières années dans le *Bulletin*. MM. R. Cornubert et H. Le Bihan (1) après avoir passé en revue les travaux relatifs à la sodation des cyclanols (« opération difficile » d'après M. Brunei (2) et Mlle Cauquil (3)) préconisent l'emploi de l'amidure de sodium qui, dans l'éther anhydre, est susceptible de soder le cyclohexanol, le méthylcyclohexanol, etc. Par alcoylation subséquente au sulfate de diméthyle, aux chlorures d'allyle ou de

plus spécifique des aldéhydes aryliques; dans ces dernières conditions les aldéhydes alcoyliques pures (comme nous le verrons sous peu), ainsi que beaucoup de substances contenant des systèmes conjugués hétérogènes assymétriques, sont capables de réagir avec l'indanedione, pour former des composés de la biindone, mais qui sont différents des arylidène-indanediones, tant comme couleur que comme coloration de la solution alcoolique, et alcoolo-alcaline (M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1927, t. III, p. 259-260 ; *Central Blatt*, 1927, t. II, p. 832).

(11) Des quantités inférieures à 0gr,1 d'indanedione et d'aldéhyde sont suffisantes; des quantités, même dix fois plus petites, donnent encore la réaction.

(1) R. Cornubert et H. Le Bihan, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 74.

(2) Brunel, *Bull. Soc. chim.* (3), 1905, t. 33, p. 271.

(3) Mlle Cauquil, *Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1926, p. 50.

benzyle, on obtient les éthers-oxydes correspondants. Malheureusement les anteurs cités ci-dessus n'ont pas étendu leur méthode de sodation aux cyclanols polyhydroxylés (cyclohexanediols, cyclohexanetriols, etc.) et cette opération n'a pas été réalisée jusqu'à présent. Un autre mémoire (4) s'occupe de l'emploi des alcoolates de magnésium pour la préparation des éthers-oxydes. On prépare d'abord le dérivé magnésique en traitant par l'amalgame de magnésium et on alcoyle ultérieurement d'après les procédés connus. Ces auteurs (4) ne disent pas non plus si leur méthode est applicable aux cyclohexylène-glycols.

Le problème de la sodation des cyelanols nous préoccupait depuis quelque temps en vue de synthèses dans la série hydroaromatique. Nous avons trouvé une solution très simple qui a d'ailleurs été préconisée dans quelques cas isolés sans avoir fait l'objet d'une étude d'ensemble. Si dans une solution d'un alcoolate on ajoute un cyclanol et si on distille l'excès du solvant (à la fin sous pression très réduite) le cyclanol déplace l'alcool dans son alcoolate. On obtient ainsi une masse jaunâtre qui a toutes les propriétés des dérivés sodés. A partir de cette masse on obtient par traitement à l'iodure de méthyle dans l'autoclave vers 130° des éthers-oxydes. Ce nouveau procédé constitue, au moins pour les dérivés méthoxylés des cyclohexanediols, le plus simple procédé d'obtention, les méthodes proposées jusqu'à présent, soit par hydrogénation du noyau aromatique, soit à partir des cyclanols par l'oxyde d'argent étant de beaucoup plus compliquées. Nous croyons pouvoir résoudre aussi le problème de l'éthérification partielle des cyclanols polyhydroxylés car, d'après ce que nous avons observé, on alcoyle graduellement un cyclanol en restreignant la quantité d'halogénure d'alcoyle.

Une fois en possession d'un procédé de sodation des cyclanepolyols nous avons naturellement pensé à côté d'autres synthèses à préparer les éthers-oxydes méthyliques de l'inosite, de la quercite, des cyclohexanetriols, etc. Ces éthers sont peu ou point connus (5). Apparemment les méthodes courantes n'ont pas abouti à leur préparation. Nous avons commencé par étudier la sodation du cyclohexanol et des cyclohexanediols. L'alcoylation ultérieure conduit aux dérivés méthoxylés.

Préparation des cyclanolates sodiques. — On fait le dérivé sodé d'un alcool secondaire, le diéthylcarbinol par exemple; à partir du sodium et de 10 fois la quantité de carbinol. (On pourra naturellement utiliser d'autres alcools secondaires, mais pour différents motifs nous avons expérimenté avec celui-ci.) On ajoute un peu plus d'une molécule de diol et on distille l'excès de diéthylcarbinol à la trompe sur un bain d'eau. On chauffe ensuite quelque temps sur un bain d'huile jusqu'à 210° en ayant soin de réduire la pressiou

(4) LOCQUIN et CERCHEZ, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 997. Voir aussi : CERCHEZ, *Bull.* (4), 1928, t, **43**, p. 762.

(5) Quelques éthers partiellement méthylés de ces cyclanols ont été trouvés dans la nature.

jusqu'à 3-5 mm. On doit s'assurer que le carbinol en excès et celui provenant du déplacement est complètement chassé. On laisse refroidir en maintenant toujours le vide. On obtient une masse jaunâtre qu'on peut facilement pulvériser. Pour démontrer la formation effective d'un dérivé sodé, nous avons préparé les éthers méthyliques.

Alcoylation. — On verse dans le ballon utilisé pour la préparation du dérivé sodé un excès d'iodure de méthyle (4 mol. s'il s'agit d'un diol) et on chauffe dans l'autoclave pendant quelques heures vers 130°. On essore ensuite l'iodure de sodium formé, on lave bien à l'éther et on chasse le solvant. On obtient ainsi les éthers méthyliques avec un rendement dépassant 60 0/0. Nous ne nous sommes pas encore préoccupés de l'isomérie possible des éthers résultant, ne sachant pas *à priori* si, par chauffage des dérivés sodés, il se produit une isomérisation de la forme *cis* en *trans*. D'autre part les éthers-oxydes *cis* et *trans* des cyclohexanediols ne sont pas connus avec certitude. Il est possible qu'on obtienne les formes pures à partir des diols *cis* et *trans* par méthylation au diazométhane. Des essais en cours vont le montrer sous peu.

Exemples. — La sodation du cyclohexanediol-1.2 (pyrocatéchite) et l'alcoylation ultérieure ont conduit à l'éther diméthylique dont le point d'ébullition et l'indice de réfraction concordent avec les valeurs données par L. Palfray et S. Sabetay (6). Avec moins d'iodure de méthyle on obtient l'éther monométhylique caractérisé aussi par ses constantes.

A partir de la quinite (cyclohanediol-1.4) on a obtenu son éther diméthylique à côté de l'éther monométhylique (6).

La méthode a été également appliquée dans le cas du cyclohexanol.

Nous avons l'intention de continuer nos recherches dans cette direction et d'étendre notre procédé de sodation et d'alcoylation à d'autres cyclanols, parmi lesquels l'inosite dont l'importance biologique est suffisamment connue.

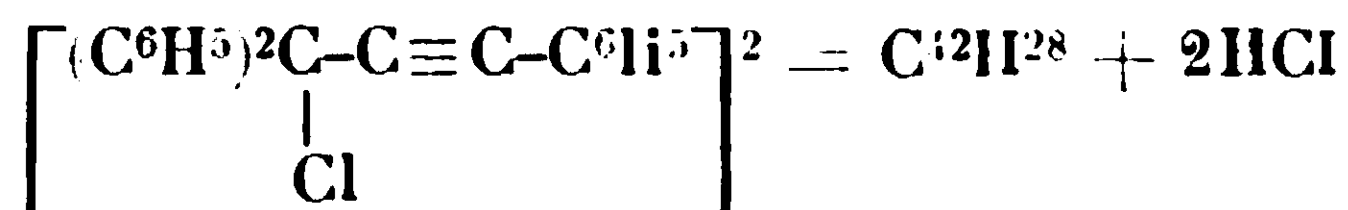
(Laboratoire de Recherches,
de la Parfumerie Houbigant, Puteaux, (Seine.)

N° 25. — Recherches sur le rubrène (XIII). — Sur la préparation du rubrène; par MM. Charles MOUREU †, Charles DUFRAISSE et Pierre LOTTE.

(27.12.1929.)

La préparation du rubrène est une opération des plus laborieuses.

La réaction qui l'engendre :



$$\left[\begin{array}{c}(C^6H^5)^2C\text{–}C\equiv C\text{–}C^6H^5 \\ | \\ Cl\end{array}\right]^2 = C^{42}H^{28} + 2HCl$$

(6) L. Palfray et S. Sabetay, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. **43**, p. 895-900.

est capricieuse, en ce sens que les rendements en produit brut sont, sans que l'on sache pourquoi, très variables d'une opération à une autre. En second lieu, la purification présente de grandes difficultés, parce que le rubrène, comme d'ailleurs les matières qui se forment simultanément, est peu soluble dans la plupart des solvants, et que néanmoins on ne réussit que fort péniblement à le faire se déposer de ses solutions à l'état cristallisé.

La nécessité qui s'est imposée à nous de disposer de quantités importantes de rubrène, pour une étude approfondie de la propriété si particulière à cet hydrocarbure qu'est l' « oxydabilité réversible », nous a conduit à chercher à améliorer sans cesse nos techniques. Dans le présent mémoire, nous discuterons les conditions de la préparation, de la purification et enfin du contrôle de la pureté.

A. — *Préparation du rubrène.*

Les détails de la préparation du carbinol et de son éther chlorhydrique ont été donnés antérieurement (1), et c'est uniquement de la transformation de l'éther chlorhydrique en rubrène qu'il sera question ici.

a) *La réaction de formation du rubrène n'est pas une pyrogénation.* — Le passage de l'éther chlorhydrique au rubrène se fait, en principe, sous l'influence d'un simple chauffage. Mais, contrairement à ce que l'on pourrait peut-être supposer, la formation de l'hydrocarbure n'est pas le résultat d'une pyrogénation : c'est, au contraire, une réaction tout à fait régulière, se produisant déjà à la température ordinaire, fortement exothermique, comportant au moins un stade intermédiaire (2) et pouvant atteindre des rendements relativement élevés. Cette remarque a son importance pour la constitution du rubrène qu'il serait un peu illusoire de chercher à rattacher à celle de la matière première, si le passage de l'une à l'autre avait lieu par l'un de ces processus compliqués que l'on range sous le nom de pyrogénation.

b) *Les satellites du rubrène.* — La principale difficulté de la préparation provient justement de ce que la réaction a trop de tendance à se produire d'elle-même : c'est une réaction à allure explosive (2), difficile à maîtriser. Les échauffements parfois considérables (jusqu'à 150°) qui l'accompagnent favorisent toutes les réactions accessoires possibles et, en fait, en dehors de résines plus ou moins abondantes, de nombreux corps définis, *les satellites du rubrène*, prennent naissance à côté de cet hydrocarbure; le nombre de corps susceptibles *d'y être rencontrés s'élève actuellement à 12*, dont l'étude se poursuit.

c) *Influence de la dilution.* — Pour modérer la réaction, il était

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et C. MACKALL, *Bull. Soc. Chim.*, 1923 (4), t. **33**, p. 934.

(2) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et J. ROBIN, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1582.

indiqué de songer à diluer la masse dans un solvant ou dans une poudre inerte.

L'effet de la dilution s'est montré franchement mauvais. Ceci n'a rien de surprenant. La réaction comporte en effet l'union de 2 tronçons de molécules issues de 2 molécules du corps primitif par perte de HCl :



$$2C^{21}H^{15}Cl = C^{42}H^{28} + 2HCl$$

L'écartement des molécules retarde cette union dans une proportion égale, d'après la loi d'action de masse, au carré de la dilution. Ce temps d'inaction laissé avant leur union définitive à deux tronçons de molécule très réactifs risque fort d'être utilisé à des réactions irrégulières aux dépens de la réaction normale. C'est ce que l'on constate : la dilution favorise considérablement les réactions accessoires.

d) *Influence des catalyseurs.* — Nous avons essayé d'orienter favorablement la réaction par l'emploi de catalyseurs. On a mis en œuvre des métaux en poudre (zinc, aluminium) sans succès.

On a alors supposé que l'acide chlorhydrique libéré en grande masse devait détruire le rubrène d'abord formé. Nous avons, en effet, montré antérieurement que les acides forts, et, en particulier, l'acide chlorhydrique, convertissent aisément le rubrène en un isomère incolore, le pseudorubrène (3). L'on doit même être surpris qu'il puisse subsister du rubrène dans le mélange quand on connaît sa sensibilité aux acides forts; et il y a là, dans cette production de rubrène en milieu fortement chlorhydrique et à température élevée, quelque chose de vraiment étrange (4). Nous avons bien réussi parfois à mettre en évidence, parmi les produits accessoires de la préparation du rubrène, de petites quantités de pseudorubrène, mais, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, ce corps n'est pas l'impureté principale ; en général même il s'en forme si peu que l'on a du mal à le déceler.

L'on pouvait cependant se demander si l'acide chlorhydrique, agissant sur l'un des stades intermédiaires qui aboutissent au rubrène ou sur le rubrène lui-même, mais dans son « état naissant », par conséquent sous une autre forme que sa forme définitive, n'était pas la cause principale de la formation des résines ou des autres impuretés. De là l'idée de saturer l'acide immédiatement après sa libération, sinon d'éviter même celle-ci par l'action d'alcalis employés en excès. Des bases tertiaires (diméthylaniline, pyridine, quinoléine) ont été mises en œuvre : les résultats se sont montrés entièrement défavorables. On ne diminuait pas, tout au

(3) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et G. Berchet, *C. R.*, 1927, t. 185, p. 1085. — Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *C. R.*, 1929, t. 188, p. 673.

(4) Il n'est pas douteux que cette libération d'acide chlorhydrique sera un obstacle à la formation d'autres hydrocarbures du même type (homologues et analogues) mais que leur constitution rend encore plus vulnérables par les acides que le rubrène lui-même.

contraire, la quantité de résines, et l'on augmentait, celle des autres matières accessoires. Des alcalis minéraux (chaux, chaux sodée, carbonate de sodium, bicarbonate de sodium) ont été alors employés : leur action était moins défavorable, surtout avec le carbonate de sodium, mais le résultat n'apparaissait jamais meilleur que dans les opérations où l'on se bornait à chauffer seul l'éther chlorhydrique.

On a alors songé à utiliser une base tertiaire, non plus en quantités massives susceptibles de neutraliser l'acide chlorhydrique, mais, à très petite dose, comme catalyseur ; et ici un grand progrès a été réalisé. C'est la quinoléine, employée à la dose de 2 p. 100, qui a donné les meilleurs résultats. D'une part, la proportion de résines a beaucoup diminué, et, de l'autre, on a vu disparaître des produits de la réaction un certain corps blanc qui avait déjà été rencontré (5), et que l'on reconnaissait, outre ses caractères cristallins et son point de fusion, à une fluorescence violette très intense de ses solutions étendues. Il y avait là une réelle amélioration de la technique, surtout eu égard à la disparition de ce corps fluorescent, car il arrivait à constituer une fraction parfois importante (60 p. 100) du mélange, et, de plus, son élimination était fort pénible.

B. — *Purification.*

La purification rigoureuse du rubrène et le contrôle efficace de sa pureté sont les opérations de ce genre les plus difficiles que nous ayons rencontrées jusqu'ici ! Etant donnée l'importance qu'elles avaient pour l'ensemble du travail, nous y avons consacré toute notre attention jusqu'à ce que soit atteint le résultat voulu.

Sous sa forme actuelle, notre technique, dont la mise au point a demandé plus de deux ans de tâtonnements, est relativement simple, cependant elle exige encore des précautions.

Le produit brut de la décomposition de l'éther chlorhydrique, qui forme une masse résineuse rouge sang, est repris par de l'éther, qui élimine les résines. Le résidu est formé par le rubrène brut : son poids peut atteindre 78 0/0 de la théorie dans les bonnes opérations. Il est traité différemment suivant qu'il contient ou ne contient pas le corps blanc fluorescent.

a) Dans le premier cas, on le dissout à haute température (vers 200°) dans du naphtalène, puis on laisse refroidir très lentement la liqueur. Le rubrène se dépose en gros cristaux (le naphtalène à haute température est le seul solvant qui nous ait permis d'obtenir de gros cristaux de rubrène) et le corps blanc fluorescent en poussière cristalline. On décante lorsque la température de la liqueur s'est abaissée jusque vers 80°. Le dépôt cristallin ayant été lavé à l'éther, qui dissout le naphtalène dont il reste souillé, les

(5) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. L. Butler, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 101.

deux sortes de cristaux sont séparés par tamisage. On répète cette opération, s'il y a lieu deux ou trois fois.

Indiquons, en passant, que c'est grâce à l'obtention du rubrène en gros cristaux que nous avons pu accessoirement vérifier qu'il était une espèce chimique pure et non pas un mélange d'isomères, ce que ne permettait pas de fixer la détermination de la température de fusion, qui était trop élevée (334°) (6). On a pris à cet effet un certain nombre de cristaux bien formés et présentant les facies les plus variés : tous ont été reconnus identiques entre eux.

b) En l'absence de corps blanc fluorescent, le traitement au naphtalène est inutile, ce qui est le cas lorsque dans la préparation l'on emploie la quinoléine comme catalyseur.

Il s'agit ici d'enlever deux impuretés, que nous étudions plus loin sous les noms de corps jaune et de corps brun. A cet effet, on épuise méthodiquement le mélange à l'acétone bouillante, et l'on termine la purification du rubrène (résidu de l'épuisement) en le dissolvant à froid dans du benzène, ce qui exige une grande quantité de liquide, et chassant ensuite le solvant par le vide : l'hydrocarbure précipite peu à peu en une poussière cristalline. On recommence le nombre de fois voulu.

La purification laisse ordinairement un déchet atteignant une portion notable du poids du rubrène brut, souvent 45 0/0.

C. — *Contrôle de la pureté.*

L'une des principales difficultés de la purification du rubrène tenait à ce qu'il était fort malaisé d'en reconnaître les progrès et, par conséquent, de se rendre compte de l'efficacité des traitements essayés.

Ainsi que nous le disons ci-dessus (6), le point de fusion trop élevé du rubrène (334°) ne pouvait renseigner que d'une manière insuffisante sur son degré de pureté, et, d'autre part, un grand obstacle à la purification consistait dans la faible solubilité des corps satellites.

Quand il s'agissait de déceler le corps blanc fluorescent, on avait une épreuve très sensible et très sûre dans sa fluorescence même. On faisait, à cet effet, une solution du rubrène à examiner. Comme la fluorescence violette du corps blanc se trouvait masquée par la fluorescence jaune du rubrène, on supprimait cette dernière en utilisant l'oxydabilité photochimique de l'hydrocarbure. Il suffisait d'exposer à l'air et à la lumière la solution du rubrène à examiner pour obtenir une décoloration complète. Quand il y avait du corps blanc, il restait une fluorescence violette, stable à la lumière.

(6) On sait que les points de fusion trop élevés ne donnent que des renseignements grossiers, comparés à ce que l'on observe pour des températures plus basses où la présence de petites quantités d'impuretés abaisse beaucoup la température de fusion. Et les renseignements sont encore plus grossiers quand on est obligé, comme c'était ici le cas, de prendre des points de fusion instantanée.

L'épreuve était extrêmement précise, puisque le corps blanc donne encore une fluorescence appréciable à la dilution de 1 millionième. La solution de rubrène *pur*, au contraire, après l'action de la lumière, était rigoureusement exempte de toute fluorescence, même par examen à des lumières riches en rayons ultra-violets (arc au charbon, arc au mercure).

Pour suivre les progrès de l'élimination des autres impuretés, nous avons eu recours à l'examen microscopique des cristaux, ceux-ci étant préparés d'après la technique suivante. On dissout à froid une très petite quantité (quelques milligrammes) du rubrène à examiner dans le moins possible de sulfure de carbone; on étend la solution d'un volume égal de ligroïne (Eb. vers 80°), et l'on abandonne la liqueur à une évaporation très lente dans un verre de montre recouvert; la durée d'évaporation d'un volume de liquide d'environ 1 à 2 cent. cubes était de l'ordre de 24 heures. Dans ces conditions, le rubrène se dépose en cristaux bien formés, mais dont le facies varie beaucoup suivant l'abondance et la nature des impuretés qui l'accompagnent. D'autre part, chaque impureté se dépose elle-même en cristaux caractéristiques, qu'avec un peu d'habitude on reconnaît facilement au microscope.

Nous avons pu ainsi déceler et isoler, comme on l'a vu ci-dessus, 12 corps différents bien définis, susceptibles de prendre naissance à côté du rubrène La teneur du mélange en ces diverses impuretés est extrêmement variable, et toutes n'apparaissent pas nécessairement chaque fois.

On peut juger par le simple aperçu qui précède des difficultés vraiment exceptionnelles qu'à présentées l'obtention du rubrène à l'état pur. Les premières opérations de purification furent extraordinairement laborieuses et aboutissant à des rendements infimes (12 0/0 de la théorie). Même à l'heure actuelle, la préparation du rubrène pur est encore une opération difficile : les rendements en corps pur des meilleures opérations peuvent toutefois dépasser 50 0/0, calculés à partir de l'éther chlorhydrique.

Paris, Collège de France. Laboratoire de Chimie organique.

N° 26. — Recherches sur le rubrène (XIV). Description de deux hydrocarbures satellites du rubrène : le corps jaune et le corps dit « brun », par MM. Charles MOUREU †, Charles DUFRAISSE et Pierre LOTTE.

(27.12.1929).

On trouve le plus souvent parmi les produits accessoires de la préparation du rubrène, surtout quand elle a lieu en présence de bases organiques, deux hydrocarbures l'un jaune et l'autre brun.

A côté de différences très marquées, la coloration entre autres, ces deux corps ont entre eux de telles analogies que nous ne sommes pas encore sûrs à l'heure actuelle, malgré de longues

recherches, qu'ils soient réellement deux substances distinctes, les différences pouvant être mises sur le compte d'impuretés.

Ces corps jouissent d'une intéressante propriété, qui explique le développement donné à leur étude : ils sont photoluminescents (phosphorescents). Ce phénomène est en relation avec l'oxydabilité réversible du rubrène : il sera décrit dans un autre recueil. Ici va nous occuper seulement l'établissement de leur formule brute.

a) *Le solvant de cristallisation.* — Les deux corps, qui cristallisent en belles aiguilles, fondent tous les deux à 249° au Bloc Maquenne, en abandonnant du solvant de cristallisation (benzène). Mais, chose curieuse, les deux produits privés de solvant par chauffage dans le vide au-dessus de 250°, fondent à 249° tout comme les produits primitifs avec solvant. On se rappelle que le pseudorubrène au contraire présente de grands écarts entre les deux points de fusion avec ou sans solvant (en moyenne 80°).

D'autre part, il n'a pas été possible, malgré toutes les précautions prises, d'arriver à obtenir une teneur fixe en solvant. Voici, par exemple, les teneurs 0/0 en benzène de 4 échantillons différents de corps jaune séchés à l'air pendant plusieurs jours : 5,83, 8,0, 9,81, 11,1. Avec le corps brun les écarts, tout en étant moindres, sont encore notables : 11,27, 11,65, 12,06. Les teneurs calculées pour un poids moléculaire de 532, celui du rubrène, sont de 12,79 0/0 pour 1 molécule de benzène et de 6,83 0/0 pour une demi-molécule. Les teneurs en solvant sont donc extrêmement variables, sans que l'on observe corrélativement de différences dans les facies des cristaux ou leur point de fusion. On ne peut donc pas tabler sur elles, pas plus que sur les points de fusion, pour essayer d'établir une distinction entre les deux corps.

Sous quelle forme est le solvant dans les cristaux ? Il est assez solidement fixé pour ne pas être considéré comme mouillant simplement les cristaux ou comme susceptible de partir par efflorescence. On peut alors admettre que le corps obtenu est un mélange variable de cristaux à une molécule de solvant, et de cristaux sans solvant, qu'aucun caractère extérieur ne permet de distinguer les uns des autres.

b) *Composition centésimale.* — Le corps brun, quelle qu'ait été la minutie de la purification, contient toujours des cendres, environ 0,4 0/0, dont le métal est le sodium. Ce métal se trouve là manifestement comme impureté, car, en admettant que les cendres soient formées de carbonate, cela ferait pour le corps brun le poids moléculaire 20.000, tout à fait inadmissible d'après la cryoscopie qui assigne un poids moléculaire de l'ordre de 600.

Cette présence d'une impureté minérale, dont l'origine est inconnue, est assez curieuse, puisque les purifications étaient effectuées dans le benzène où les sels minéraux du sodium sont pratiquement insolubles.

L'étude photochimique du corps brun, qui sera décrite ailleurs, a montré que la lumière détruisait la matière colorante brune, en rendant définitivement jaune le corps qui était primitivement brun : de sorte que le corps dit « brun » doit être en réalité jaune comme l'autre, ce qui fait disparaître la différence d'apparence entre les

deux hydrocarbures. Nous avons cependant maintenu provisoirement le nom de corps brun pour distinguer ce corps de l'autre, tant que l'on n'est pas en mesure d'établir soit l'identité des deux, soit leur individualité.

Or le doute persiste pour deux raisons : 1° l'aptitude en apparence spécifique du corps dit brun à adsorber cette impureté qui lui apporte sa couleur et sa matière minérale ; 2° les propriétés photochimiques nettement différentes, mais dont les différences pourraient justement s'expliquer fort bien par la présence d'une impureté.

Les combustions ont donné pour le carbone et l'hydrogène des chiffres voisins de 93,7 0/0 et 5,8 0/0, ou, en admettant la présence de 0,4 0/0 de matière minérale, 94,1 et 5,8 (valeurs moyennes). Ces chiffres sont peu éloignés de ceux qui correspondent au rubrène $C^{42}H^{28}$, C 0/0 94,69 et H 0/0 5,30 ; mais ils s'accordent mieux avec ceux qui correspondent à un dihydrorubrène $C^{42}H^{30}$, soit C 0/0 94,34, H 0/0 5,66. C'est surtout la teneur en hydrogène qui est trop écartée pour que l'on puisse l'admettre qu'il s'agit d'un isomère du rubrène. Cependant l'on ne peut pas conclure avec certitude tant que l'on ne connaîtra pas la nature et l'importance de l'impureté qui accompagne le corps brun. Tout ce que l'on peut dire actuellement, c'est qu'il s'agit là d'un hydrocarbure de composition voisine de celle du rubrène.

Pour le corps jaune, qui ne contient pas de matière minérale, on a trouvé des chiffres voisins de 94,5 pour le carbone et 6,0 pour l'hydrogène, par conséquent voisins de ceux du corps brun, l'hydrogène étant là aussi en excédent par rapport à celui du rubrène.

Ici encore on doit réserver toute conclusion définitive quant à la teneur en hydrogène, car, par analogie avec le corps brun, on doit craindre l'aptitude du corps à adsorber énergiquement des impuretés non décelables dans le cas du corps jaune, parce qu'elles n'auraient pas de cendres et ne seraient pas modifiées par irradiation.

La cryoscopie de ces corps ne peut être qu'approximative, en raison de leur faible solubilité. Cependant celle qui a été exécutée du corps brun dans le benzène ne laisse aucun doute sur l'ordre de grandeur du poids moléculaire, lequel est de l'ordre de celui du rubrène.

En résumé, les corps brun et jaune sont des hydrocarbures de formule probable $C^{42}H^{30}$, et par conséquent isomériques.

Il nous semble toutefois que l'on ne peut pas écarter définitivement la formule $C^{42}H^{28}$, d'après laquelle ces deux corps seraient des isomères du rubrène. Ils se forment en effet dans un milieu que l'on ne peut pas considérer comme hydrogénant : or, pour arriver à la formule $C^{42}H^{30}$ à partir de la matière originelle (éther chlorhydrique du diphénylphényléthinylcarbinol), il faut que la molécule s'adjuge deux atomes d'hydrogène, réaction peu vraisemblable puisque tout l'hydrogène présent dans le milieu se trouve sur des noyaux benzéniques : l'hydrogène trouvé en excédent par rapport à la formule du rubrène proviendrait alors d'une impureté de nature inconnue, hypothèse trouvant quelqu'appui dans ce qu'a révélé l'étude du corps dit brun.

c) *Préparation.* — Les 2 corps, comme il a été dit au début, s'obtiennent au cours même de la préparation du rubrène. La présence de bases tertiaires favorise la production du corps brun, mais elle ne paraît pas indispensable à sa formation. Toutefois il serait imprudent d'être très affirmatif sur ce point à cause de la difficulté qu'il y a à distinguer les 2 corps. Nous ne connaissons pas les circonstances qui favorisent la production du corps jaune.

On les trouve l'un et l'autre dans l'extrait acétonique obtenu par épuisement du rubrène à l'acétone (1), traitement effectué justement en vue d'éliminer ces deux corps.

Le problème ne s'est pas posé de séparer les deux corps l'un de l'autre. Cette opération est trop difficile pour que nous l'ayons tentée, d'autant que nous avons eu des mélanges où tantôt l'un et tantôt l'autre se trouvait en large prépondérance : la purification du corps le plus abondant s'effectuait alors aisément, sans précautions spéciales. Ces mélanges contiennent en outre un peu de rubrène que l'on récupère par lavage au benzène à chaud. On termine par plusieurs cristallisations daos le benzène.

Le corps brun se présente en touffes d'aiguilles brun foncé allant jusqu'au noir. Ses solutions qui sont jaunes, se décolorent partiellement et abandonnent par évaporation des cristaux jaune franc ; ces cristaux jaunes, à part la couleur et la luminescence étudiée ailleurs, possèdent les mêmes propriétés que le corps brun primitif non irradié.

Le point de fusion, avec ou sans solvant de cristallisation, est à 249° (bloc Maquenne). Le produit est très stable à la chaleur ; il est peu soluble dans tous les solvants.

Cryoscopie. — Elle a été effectuée dans le benzène. La solubilité du corps brun est trop faible pour que l'on puisse avoir de forts abaissements de température : les indéterminations sur les points cryoscopiques entraînent alors une erreur relativement grande sur l'abaissement de température. Malgré cela, il ne peut y avoir de doute sur l'ordre de grandeur du poids moléculaire qui est celui du rubrène.

Benzène 56gr,3, subst. 0gr,2858, $\Delta t = 0°,04$, $M = 634$; benzène 56gr,3, subst. 0,4608, $\Delta t = 0°,075$, $M = 545$. (Constante cryoscopique adoptée pour le benzène $K = 5000$) M calculé pour $C^{42}H^{28}$ (rubrène) + $C^6H^6 = 610$.

Analyses. — *Teneur en solvant.* — Elle a été déterminée sur le produit abandonné pendant plusieurs jours à l'air ou maintenu dans le vide sous revêtement de graisse. La prise d'essai est pesée avant et après fusion dans le vide à 250° ; on s'assure qu'une nouvelle fusion dans le vide laisse le poids constant. Subst. avant chauffage 2,3335, après chauffage 2,0319, perte de poids 0/0 = 12,06. Subst. avant chauffage 1,1935, après chauffage 1,0589, perte de poids 0/0 = 11,27. Subst. avant chauffage 1,7469, après chauffage 1,5433, perte de poids 0/0 = 11,65.

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. Lotte, *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 216.

Détermination des cendres. — La prise d'essai (corps brun sans solvant) a été calcinée dans un creuset de platine jusqu'à ce que les cendres soient devenues blanches. Subst. 1,1915, résidu après calcination 0,0049, cendres 0/0 0,41. Il a été, en outre, fait plusieurs pesées de ceudres après les combustions, mais le poids en étant très faible, les écarts sont assez grands : toutefois l'ordre de grandeur reste le même, ce qui confirme le résultat ci-dessus.

Combustions. Subst. 0gr,3698, CO^2, 1,2697; H^2O, 0,1874. — Trouvé : C 0/0, 93,61 ; H 0/0, 5,67. — Subst. 0,2251 ; CO^2, 0,7729 ; H^2O, 0,1201. — Trouvé : C 0/0, 93,64 ; H 0/0, 5,98. — Subst. 0,3350; CO^2, 1,1515; H^2O, 0,1771. — Trouvé: C 0/0, 93,75 ; H 0/0 5,93. En admettant la présence de 0,4 0/0 de matière minérale et les valeurs moyennes 93,7 et 5,8 on a comme valeurs moyennes pour la partie organique de la matière C 0/0 94,1 et H 0/0 5,8. Calculé pour le rubrène, $C^{42}H^{28}$, C 0/0, 94,69 ; H 0/0 5,30, et pour le dihydrorubrène, $C^{42}H^{30}$, C 0 0 94,34 ; H 0/0 5,66.

Le corps jaune se purifie comme le corps dit brun et présente les mêmes propriétés, sauf la couleur et les propriétés photochimiques.

ANALYSES. — *Teneur en solvant.* — Subst. avant chauffage 1,0746, après chauffage 0,9692, perte de poids 0/0 9.81. — Subst. avant chauffage 3,2012, après chauffage 3,0174, perte de poids 0/0 5,83. — Subst. avant chauffage 2,6950, après chauffage 2,3947, perte de poids 0/0 11,1. — Subst. avant chauffage 2,9941, après chauffage 2,7547, perte de poids 0/0 8,0. Calculé pour $C^{42}H^{28}$ (rubrène) + C^6H^6. perte de poids 0/0 12,79.

Combustions. — Subst. 0,2301. CO^2, 0,7975; H^2O, 0,1230. — Trouvé : C 0/0. 94,52 ; H 0/0, 5,99. — Subst. 0,3009 ; CO^2, 1,0458; H^2O, 0,1632. — Trouvé : C 0/0, 94,79; H 0/0, 6,08. — Subst, 0,2941 ; CO^2, 1,0219 ; H^2O, 0,1591. — Trouvé : C 0/0, 94.67 ; H 0/0, 6,07. — Subst. 0,2657 ; CO^2, 0,9218: H^2O, 0,1440. Trouvé C 0/0, 94,62 ; H 0/0, 6.07. — Subst. 0,3311 ; CO^2, 1,1474; H^2O, 0,1792. — Trouvé : C 0 0, 94,51 ; H 0/0, 6,07. — Calculé pour le rubrène $C^{42}H^{28}$, C 0/0, 94,69 ; H 0/0, 5,30 et pour le dihydrorubrène $C^{42}H^{30}$, C 0/0, 94,34 ; H 0 0, 5,66.

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.

N° 27. — Sur une réaction analytique du plomb; par LIGOR BEY et M. FAILLEBIN.

(20.11.1929).

Dans un autre recueil (*C. R.*, 188, 1679) nous avons présenté succintement nos résultats originaux concernant l'action de la résorcine sur l'ammoniaque en présence de divers cations. Nous désirons décrire ici une application de la réaction précédente à la recherche analytique du plomb.

Les réactions sensibles du plomb sont : celles du chromate, du phosphate, du sulfure qui donnent un précipité, la 1re étant la plus sensible. Puis une réaction colorée a été décrite par Trillat

(*C. R.*, 136, 1205) : on transforme le composé de Pb en peroxyde que l'on fait agir sur le tétraméthyldiamidodiphénylméthane, il se produit une coloration bleue.

La nouvelle réaction colorée du plomb que nous indiquons est la suivante. On prépare une solution de résorcine à 5 0/0 et une solution contenant 5 cc. d'ammoniaque concentrée usuelle dans 100 cc. d'eau. A 5 cc. de la solution ammoniacale on ajoute le composé de plomb et l'on abandonne quelques minutes en agitant de temps en temps. On ajoute alors 5 cc. de la solution de résorcine: il se produit une coloration bleue. Cela n'est pas instantané; par exemple s'il y a dans le liquide 0gr,001 d'acétate de plomb la coloration est bleue nette au bout de 19 minutes. Avec 0gr,0003 d'acétate de plomb cela demande 1 h. 1/2; la concentration du cation Pb dans la solution est alors 0gr,03 par litre c'est la limite inférieure de sensibilité. Pour ces grandes dilutions il est utile de comparer les teintes à celles d'un témoin dans lequel il n'y a pas de plomb; on peut alors constater la présence de quantités plus faibles de ce cation; la coloration obtenue n'est alors plus bleue mais gris rose.

La sensibilité de la réaction est limitée par le fait que le témoin lentement jaunit, puis verdit pour devenir enfin bleu au bout de très longtemps. Cette oxydation spontanée des solutions ammoniacales de résorcine sans catalyseur qui produit une matière bleue différente de celle dont il est question ci-dessus est connue, et a été décrite par Malin, Würster (*Beilstein*, 1910, t. **6**). Elle se superpose à la réaction de plomb et finit par la troubler.

Notre réaction du plomb a lieu aussi avec le sulfate dont 1 mgr. dans les conditions indiquées donnent nettement la coloration bleue. L'acétate d'ammoniaque empêche la réaction. Enfin si l'on change les proportions on peut obtenir des colorations rose, grise, brune beaucoup moins nettes; l'étude de ces oxydations au point de vue général est d'ailleurs en cours.

La réaction que nous avons décrite, fournit, croyons-nous, la seule solution actuelle du problème de la recherche de minimes quantités de plomb à l'état de sulfate en présence de sulfate de baryum, problème qui peut se présenter dans certaines analyses.

Nous avons préparé du sulfate de baryuum plombifère contenant environ 1/1000 de sulfate de plomb en versant dans un excès d'acide sulfurique dilué un mélange convenable de nitrate de baryum et d'acétate de plomb. Le précipité a été lavé et 1 gramme (0,001 de SO^4Pb) a été mis en suspension dans 5 cc. de la solution d'ammoniaque pendant un jour. On a alors ajouté 5 cc. de la solution de résorcine et on confectionnait en même temps un témoin contenant 1 gr. de sulfate de baryum pur. Au bout de 2 heures le liquide surnageant le sulfate de baryum plombifère était nettement bleu en même temps que le précipité était gris, alors que dans le témoin le liquide était verdâtre. On peut donc ainsi déceler 1/1000 de sulfate de plomb dans du sulfate de baryum, par notre méthode.

(Institut de Chimie de l'Université de Stamboul.)

NOTES DE LABORATOIRE

Sur la fabrication de la quinoléine par la réaction de Skraup; par MM. G. DARZENS, R. DELABY et Mlle J. HIRON.

Depuis quelques années, les chimistes américains se sont préoccupés d'indiquer les méthodes de préparation les plus commodes et les moins dispendieuses de composés organiques indispensables dans les laboratoires de recherches, et qu'il n'est pas toujours facile de se procurer dans le commerce. Tous les organiciens connaissent et ont eu recours aux volumes « Organic Syntheses » publiés successivement depuis 1922, et où les préparations de ces sortes de composés ont été étudiées par deux chimistes, et révisées par deux autres.

Ayant eu besoin de quinoléine, nous avons consulté cet ouvrage à l'article « Quinoléine » (Vol. II, p. 79-83). Le procédé indiqué est la réaction de Skraup (aniline, glycérine, nitrobenzène, acide sulfurique) modifiée par l'addition de sulfate ferreux, qui modèrerait la violence de la réaction et fonctionnerait comme porteur d'oxygène.

Les auteurs insistent sur la *variabilité des rendements*. Dans les notes qui suivent la description de la préparation, ils observent que, « sans raison apparente », le rendement qui est généralement de 84 à 91 0/0 de la quantité théorique de l'aniline employée, s'abaisse parfois à 60-65 0/0 (1).

La principale difficulté de la réaction de Skraup a toujours été la violence au départ : en ajoutant du sulfate ferreux, la durée de leur préparation est un peu plus longue, mais les auteurs amériricains n'évitent pas toujours un départ brusque, puisqu'ils recommandent en ce cas de réfrigérer la partie supérieure du ballon.

C'est certainement à l'emballement du début, même sans perte apparente de réactifs en condensant efficacement les vapeurs, qu'il faut rapporter la variabilité des rendements : il y a sans doute destruction d'une partie de la glycérine avant que son produit principal de déshydratation, l'acroléine, ait pris part à la formation de quinoléine.

Les expériences suivantes l'illustrent suffisamment. Nous avions suivi, pour celles-ci, la méthode indiquée dans l'ouvrage de Freundler et Marquis (2) : on n'emploie pour 1 mol. d'aniline que

(1) En travaillant *sur le dixième* des quantités indiquées dans « Organic Syntheses », soit à partir de 22 grammes d'aniline, nous n'avons jamais obtenu qu'un rendement voisin de 36 0/0 en quinoléine (11 à 12 gr.).

(2) Manuel de travaux pratiques de Chimie organique Hachette 1908, p. 338.

1^{mol},77 de glycérine avec 0^{mol},5 de nitrobenzène et 2^{mol},5 d'acide sulfurique, alors que Skraup fait réagir 3^{mol},2 de glycérine sur une d'aniline. En suivant la technique indiquée sur 70 gr. d'aniline, 45 gr. de nitrobenzène, 120 gr. de glycérine et 105 cc. d'acide sulfurique à 66°, nous avons isolé 48 0/0 de quinoléine (rendement calculé sur l'aniline introduite) dans une opération avec départ violent et 54 0/0 dans une autre où la réaction s'est effectuée sans emballement au début. Dans une troisième opération où l'on n'a mis en jeu que la moitié des quantités de réactifs et où l'on a constaté un brusque départ, le rendement n'est plus que de 34 0/0. En ce cas. la température de la masse réagissante s'est élevée jusqu'à 172°, alors qu'elle se maintient vers 140° pendant les trois heures régulières d'ébullition qui suivent ce violent démarrage.

Beaucoup d'auteurs ont déjà travaillé cette réaction et cherché à améliorer les rendements. Dans l'abondante littérature, citons de Barry-Barnett (3) qui indique pour la réaction classique de Skraup un rendement de 50 0/0 par rapport à l'aniline, alors que les manuels à l'usage des élèves (4) portent 72 0/0 (5). Cet auteur emploie le sulfate ferrique comme oxydant (oxyde ferrique calciné ordinaire et acide sulfurique concentré) et obtient 60 0/0 de quinoléine calculée sur l'aniline; il a fait varier la concentration en glycérine, en acide sulfurique, la température, la vitesse d'addition de la glycérine, etc...; toutes ces modifications sont sans influence sur le rendement. D'ailleurs l'addition du mélange, aniline, glycérine, oxyde ferrique effectuée aussi rapidement que possible à l'acide sulfurique comme il est indiqué, provoque une vigoureuse réaction. Ce procédé nous a donné également des quantités de quinoléine inférieures à celle indiquée par l'auteur de ce mémoire (6) : dès le début de la réaction la température s'élève jusqu'à 190° pour les proportions de réactifs employées par l'auteur (50 gr. d'aniline et 65 gr. de glycérine).

Plus récemment, Byron, Cohn et Gustavson (7) ont proposé d'empêcher le départ violent en diluant les réactifs dans l'acide acétique à 80 0/0; la réaction dure 16 heures. Ils ont étudié la variation du rendement (en quinoléine non rectifiée) avec la durée de chauffage, la proportion d'acide sulfurique et celle de glycérine. Ainsi, avec 1 mol. d'aniline, 0^{mol},5 de nitrobenzène, 2^{mol},75 de glycérine, 2^{mol},5 d'acide acétique et 2^{mol},5 d'acide sulfurique, on obtient 0^{mol},60 de quinoléine brute, soit un rendement de 60 0/0 par rapport à l'aniline et de 22 0/0 par rapport à la glycérine.

(3) E. de BARRY-BARNETT, *Chem. News*, 1920, t. **121**, p. 205.

(4) Notamment, Travaux pratiques de Chimie organique, F. ULLMANN, 2e édit. française, traduction Cornubert 1913, p. 228, Dunod et Pinat.

(5) Nous n'avons jamais dépassé 59 0/0, mais la glycérine utilisée marquait seulement 28° B. (donc à 89 0/0). Le rendement n'est guère abaissé en faisant réagir 2 mol. de glycérine (au lieu de 3^{mol},3) sur une seule d'aniline. Par contre, il n'est que de 12 0/0 pour la réaction équimoléculaire.

(6) Voir également *Organic Syntheses*, t. **2**, p. 83.

(7) BYRON, E. COHN et R. G. GUSTAVSON, *Am. chem. Soc.*, 1928, t. **50**, p. 2710.

De notre côté, nous préférons *ralentir la vitesse de réaction en fractionnant l'action de l'acide sulfurique.* Ainsi, en ne modifiant pas les proportions données initialement par Skraup (c'est-à-dire en mettant en œuvre $3^{mol},3$ de glycérine pour 1 d'aniline, $0^{mol},55$ de nitrobenzène et $2^{mol},5$ d'acide sulfurique SO^4H^2), mais en ne mettant au départ que $1^{mol},25$ d'acide sulfurique, chauffant 10 heures à 150° à faible ébullition, puis ajoutant de nouveau $0^{mol},5$ d'acide, rechauffant 10 heures, ajoutant encore $0^{mol},5$ d'acide, chauffant 3 heures, et ajoutant enfin $0^{mol},25$ d'acide pour terminer par un chauffage de 3 heures, on a toujours uue réaction tranquille permettant d'opérer sur des quantités importantes de réactifs, et assurant à un expérimentateur quelconque, dès la première opération, un rendement minimum de 65 0/0 (toujours calculé par rapport à l'aniline).

Nous avons amélioré ce procédé :

1° *En diminuant la proportion de glycérine;*
2° *En ajoutant quelques catalyseurs d'oxydation ou de déshydratation.*

Relativement à l'augmentation du rendement par rapport à la glycérine, l'un de nous avait déjà constaté qu'il obtenait la même quantité de quinoléine en faisant réagir 2 mol. de glycérine au lieu de $3^{mol},3$ pour uue d'aniline dans la réaction classique de Skraup. D'ailleurs la technique indiquée par Freundler et Marquis et celle des auteurs américains utilisant l'acide acétique comme diluant mettent respectivement en œuvre $1^{mol},77$ et $2^{mol},75$ de glycérine pour 1 d'aniline.

Nous avons choisi d'autre part comme catalyseurs de déshydratation l'alumine et la thorine, et comme catalyseurs d'oxydation l'acide vanadique et l'acétate d'uranyle. Voici les résultats de quelques expériences comparatives :

Avec la technique de Freundler et Marquis, 120 gr. de glycérine, 70 gr. d'aniline, 45 gr. de nitrobenzène, 105 cc. acide sulfurique à 66°, soit dans les proportions relatives de $1^{mol},77$ glycérine, 1 mol. aniline, $0^{mol},5$ nitrobenzène, et $2^{mol},5$ acide sulfurique, nous avons obtenu :

	Rendement par rapport à l'aniline	Rendement par rapport à la glycérine
Avec 3 gr. alumine pure hydratée..........	59,7 0/0	33,8 0/0
Avec $2^{gr},50$ de thorine pure............	70	41
Avec $0^{gr},50$ d'acide vanadique	82	48,8

Si l'on ajoute à la fois acide vanadique et thorine on n'évite pas le départ brusque sans perte apparente de réactifs à l'extrémité du réfrigérant, mais les rendements sont les mêmes qu'avec la thorine seule.

Si l'on diminue encore la proportion de glycérine de façon à faire

réagir équimoléculairement aniline et glycérine, les rendements par rapport à l'un ou à l'autre de ces produits deviennent :

58 0/0 avec addition d'acide vanadique.

69,2 0/0 avec addition de thorine et d'acide vanadique.

Dans toutes ces expériences, nous avons agité mécaniquement la masse réagissante pendant les deux heures d'ébullition.

Enfin, en utilisant le procédé que nous préconisons (additions progressives de l'acide sulfurique), surtout pour la fabrication sur des quantités importantes, car on évite le brusque départ initial, nous avons obtenu :

	Rendement par rapport à l'aniline	Rendement par rapport à la glycérine
3 mol. 3 glycérine pure pour 1 mol. aniline sans catalyseur	65,1 0/0	20 0/0
3 mol. 3 de glycérine pour 1 mol. aniline avec addition de thorine et d'acide vanadique	76,7	21
1 mol. 7 de glycérine pour 1 mol. aniline avec addition d'acétate d'uranyle	67,1	39,6
1 mol. 7 de glycérine pour 1 mol. aniline avec addition de thorine et d'acide vanadique	72	42,3

Nous indiquons ci-dessous le détail des deux expériences où les deux réactifs aniline et glycérine sont utilisés au mieux : ces techniques pourront être utiles pour des manipulations de travaux pratiques.

1. — *Avec emploi d'acide vanadique et en agitant mécaniquement.*

L'appareil comprend un ballon de 2 litres à 3 tubulures : dans la tubulure centrale, on dispose un agitateur mécanique et une ampoule à brome, les deux tubulures latérales portent l'une un réfrigérant, l'autre le thermomètre.

On introduit dans le ballon :

	gr.
Glycérine à 30° B	150
Aniline pure	70
Nitrobenzène	15
Acide vanadique	0,50

On met en marche l'agitateur, et on ajoute progressivement l'acide sulfurique à 66° B. (105 cc.) contenu dans l'ampoule à brome. La température atteint 85° environ quand l'addition d'acide est achevée. On chauffe alors graduellement à feu nu à petite flamme et avec précaution jusque vers 145° maximum environ pour éviter tout emballement ; l'ébullition régulière s'établit vers 138-140° à l'intérieur de la masse et l'on chauffe ainsi pendant 2 heures.

Après refroidissement, on transvase dans un ballon à distiller de 3 litres et l'on entraîne à la vapeur : quelques grammes de nitrobenzène sont récupérés.

Le contenu du ballon est alcalinisé par 400 gr. de lessive de

soude à 40° B. et l'on entraîne de nouveau à la vapeur; il est bon de disposer d'un surchauffeur dans ces entraînements.

Le distillat est concentré après addition de 40 cc. d'acide sulfurique à 66° B. On diazote l'aniline à la manière habituelle, porte à ébullition, puis entraîne à la vapeur le phénol formé.

Nouvelle alcalinisation du résidu par 200 cc. de lessive de soude et nouvel entraînement à la vapeur surchauffée de la quinoléine formée.

On épuise le distillat à l'éther, sèche la solution éthérée et élimine le solvant. 80 grammes de quinoléine distillent dans le vide entre 131 et 134° dans la rectification finale. Rendements : 82 0/0 par rapport à l'aniline introduite, et 48,8 0/0 par rapport à la glycérine.

II — *Avec additions progressives d'acide sulfurique et en présence d'acide vanadique et de thorine.*

Dans un ballon d'un litre, introduire :

	gr.	
Aniline pure	93	(1^{mol}.)
Glycérine à 30° B.	156	(1^{mol},73)
Nitrobenzène pur	68	(0^{mol},55)
Acide vanadique	0,50	
Thorine	2,50	
Acide sulfurique à 66° B	125	(1^{mol},25)

Ce mélange est chauffé au bain d'huile pendant 10 heures à 150° maximum, à faible ébullition. Il ne se produit aucune réaction tumultueuse.

Après refroidissement presque complet, ajouter :

Acide sulfurique 66° B. . . . . 50 gr.

Chauffer à nouveau pendant 10 heures, puis ajouter après refroidissement :

Acide sulfurique 66° B . . . . 50 gr.

Chauffer 3 heures, enfin ajouter :

Acide sulfurique 66° B . . . . 25 gr.

Terminer en chauffant 3 heures. Au total, on a utilisé 250 gr. d'acide sulfurique.

La masse est diluée avec 250 gr. d'eau environ et entraînée à la vapeur surchauffée. On récupère 12 gr. de nitrobenzène par décantation.

Après alcalinisation, on entraîne de nouveau la quinoléine renfermant un peu d'aniline n'ayant pas réagi. Quand l'entraînement est achevé, on constate qu'il ne s'est pas formé de résine dans le résidu.

On procède à la diazotation en milieu acide comme dans la

technique indiquée précédemment, ou bien, comme nous l'avons fait, on rectifie soigneusement (4 tours). Finalement, on isole :

182°-190°	16 gr.	Aniline
190 -205	8	
205 -223	5	
223 -233	3	
233 -236	93	Quinoléine.

Les rendements en quinoléine sont donc de 72 0/0 par rapport à l'aniline introduite, et de 42 0/0 par rapport à la glycérine mise en œuvre.

Note sur la purification. — Dans les expériences précédentes, pour séparer la quinoléine de l'aniline non transformée, on a diazoté le mélange, ou on l'a rectifié soigneusement. Une autre méthode consiste à précipiter le chlorozincate de quinoléine $(ClH.Q)^2Cl^2Zn$ (8).

Nous avons essayé comparativement la diazotation et la précipitation sur un mélange de 46 gr. de quinoléine pure et de 8 gr. d'aniline pure, proportions dans lesquelles se trouvent les deux bases dans le tableau de rectification indiqué ci-dessus.

Pour la diazotation, le mélange est dissous dans une solution de 75 gr. d'acide sulfurique dans 400 cc. d'eau; et l'on diazote comme d'ordinaire à $t < 5°$. On entraîne à la vapeur en milieu acide, puis en milieu alcalin : le dernier produit de l'entraînement est épuisé à l'éther. Après élimination du solvant, on recueille 39 gr. de quinoléine entre 232 et 234° sous 750 mm.

Un mélange identique a été dissous dans 400 cc. d'eau additionnée d'acide chlorhydrique en excès. Une solution de 35 gr. de chlorure de zinc dans 200 cc. d'eau chlorhydrique est ajoutée peu à peu à la solution de chlorhydrates des bases. Après refroidissement, on essore et lave à l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité est mis en suspension dans 250 cc. d'eau environ; on alcalinise par la lessive de soude et entraîne à la vapeur. Comme précédemment, on épuise à l'éther et élimine le solvant : 40 gr. de quinoléine passent de 231°,5 à 232° sous 738 mm.

Le procédé de précipitation de la quinoléine à l'état de chlorozincate est à retenir : les deux expériences fournissent sensiblement la même quantité de base, elles ont la même durée, mais la précipitation n'exige pas l'emploi de mélange réfrigérant et la quinoléine du chlorozincate semble plus pure.

(8) M. WYLER, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 398.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 JANVIER 1930

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Paul WEILL, Joseph SINADJAN, Félix FRANÇOIS, Louis CLÉMENT, l'abbé Alfred LEMAN.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Kenneth Ivan MELVILLE, B. Se. M. D. C. M., National Research Council fellow, Laboratoire de Chimie thérapeutique, 26, rue Dutot, Paris, 15e, présenté par MM. FOURNEAU et TRÉFOUËL.

Trois plis cachetés ont été déposés, l'un (n° 526) par M. CAMPARDOU, à la date du 20 janvier 1930; un autre (n° 527) par M. ROSSET-GARESSUS, à la date du 18 janvier 1930; le troisième (n° 528) par M. R. DELABY et Mme S. GUILLOT-ALLEGRE, à la date du 24 janvier 1930.

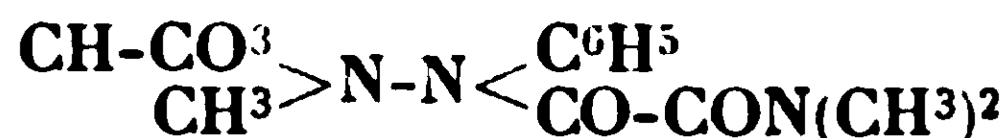
Sur quelques nouveautés d'ordre chimique dans l'étude de la corrosion et dans la protection des produits métallurgiques contre la corrosion.

Après avoir énuméré les motifs qui justifient la diffusion et l'intensité des recherches actuelles sur la corrosion. M. J. COURNOT retrace les théories de la corrosion et insiste sur la diversité et les difficultés des méthodes d'études ; une standardisation partielle doit cependant être tentée et est actuellement en cours à la suite d'essais entrepris dans différents laboratoires.

Puis le conférencier aborde les problèmes de protection contre la corrosion : il insiste plus spécialement sur les domaines étudiés à son laboratoire du Conservatoire National des Arts et Métiers : protection électrochimique, cémentations, nickelage, cadmiage, chromage, protections anodiques, traitement purement chimiques par les phosphates métalliques.

Sur un nouveau produit dérivé du pyramidon.

MM. R. CHARONNAT et DELABY ont étudié l'action du perhydrol sur le pyramidon. Au lieu d'aminoxydes, il se forme un hydrazide tétrasubstitué :



$$\begin{matrix} CH\text{-}CO^{3} \\ CH^{3} \end{matrix} > N\text{-}N < \begin{matrix} C^{6}H^{5} \\ CO\text{-}CON(CH^{3})^{2} \end{matrix}$$

l'*α.α-méthylacétyl-β.β-phényldiméthyloxamylhydrazide*, F. 105°,5. La constitution a été établie par l'étude de l'hydrolyse : une hydrolyse totale donne de la diméthylamine, de la méthylphénylhydrazine, de l'acétate et de l'oxalate de sodium; par hydrolyse ménagée, on obtient quantitativement de l'acétylméthylphénylhydrazine et du diméthyloxamate de sodium.

Pour appuyer d'une autre preuve la constitution ci-dessus, la synthèse a été réalisée à partir des deux fragments de l'hydrolyse ménagée, eux-mêmes déjà obtenus synthétiquement. L'action du *chlorure de diméthyloxamyle* (Eb_{14} = 86,5-89°,5) sur l'α.α-acétylméthyl-β-phénylhydrazide fournit également le nouveau produit.

Certaines parties de cette étude se rapportant plus spécialement à la chimie pharmaceutique, le mémoire sera publié dans le *Bulletin des Sciences pharmacologiques*.

SÉANCE DU VENDREDI 14 FÉVRIER 1930.

Présidence de M. DELÉPINE, *président*.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire :

M. Kenneth Ivan MELVILLE.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Henri RIETZER, ancien élève de l'Ecole de Chimie de Mulhouse, ingénieur-chimiste aux Etablissements Schaeffer et Cie à Pfastatt-le-Château (Haut-Rhin).

M. Jean MEYBECK. assistant à l'Ecole de Chimie de Mulhouse;

présentés par MM. BATTEGAY et LICHTENBERGER.

M. Pierre GIRARD, directeur aux Hautes Etudes, 87, boulevard Saint-Michel, Paris, 5e, présenté par MM. G. URBAIN et MARQUIS.

M. Bozetech C. BYEN, chemical department, Du Pont viscoloid Co à Arlington, New-Jersey, U. S. A., présenté par MM. TANBERG et FOURNEAU.

M. Raymond BURET, ingénieur E. P. C. I., 10, rue Gallieni à

Montreuil-sous-Bois (Seine), présenté par MM. DUFRAISSE et H. MOUREU.

M. le D[r] Tohor HARA, maître de Conférences à la Faculté de médecine de l'Université de Kyoto, présenté par MM. Ch. DUFRAISSE et B. MASUMOTO.

M. le Prof. Umberto SBORGI, de l'Institut de Chimie générale de l'Université de Parme, présenté par MM. BRUNI et HAMELI.

M. Jean MEYER OULIF, 11, boulevard Beauséjour, Paris 16e, présenté par M. TIFFENEAU et M[lle] J. LÉVY.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les colloïdes, de V. COFMAN.

Cours de chimie physique, de L. GAY, préface de G. Urbain. (*Editeur :* HERMANN et C[ie]).

L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta, de E. BLOCH (Editeur : HERMANN et C[ie].

L'atomistica moderna e la chimica, de HAISSINSKY (Editeur : U. HOEPLI, Milan).

Un pli cacheté (N° 529) a été déposé, le 28 janvier 1930, par M. J. CAMPARDOU.

La Société a reçu avis de la mort de M. Armand SOLVAY, fils de M. Ernest Solvay. Armand Solvay était le digne continuateur de l'œuvre de son père, le grand industriel, bienfaiteur de notre Société, dont le nom est présent à l'esprit de tous.

Nous prions la famille d'Armand Solvay d'agréer l'expression de nos sentiments de condoléance émue et nos confrères belges de croire à toute notre sympathie pour le deuil qui vient de ravir à leur pays un des premiers représentants de l'Industrie et un protecteur éclairé des Sciences.

Absorption dans l'ultra-violet des diacides de la série grasse.

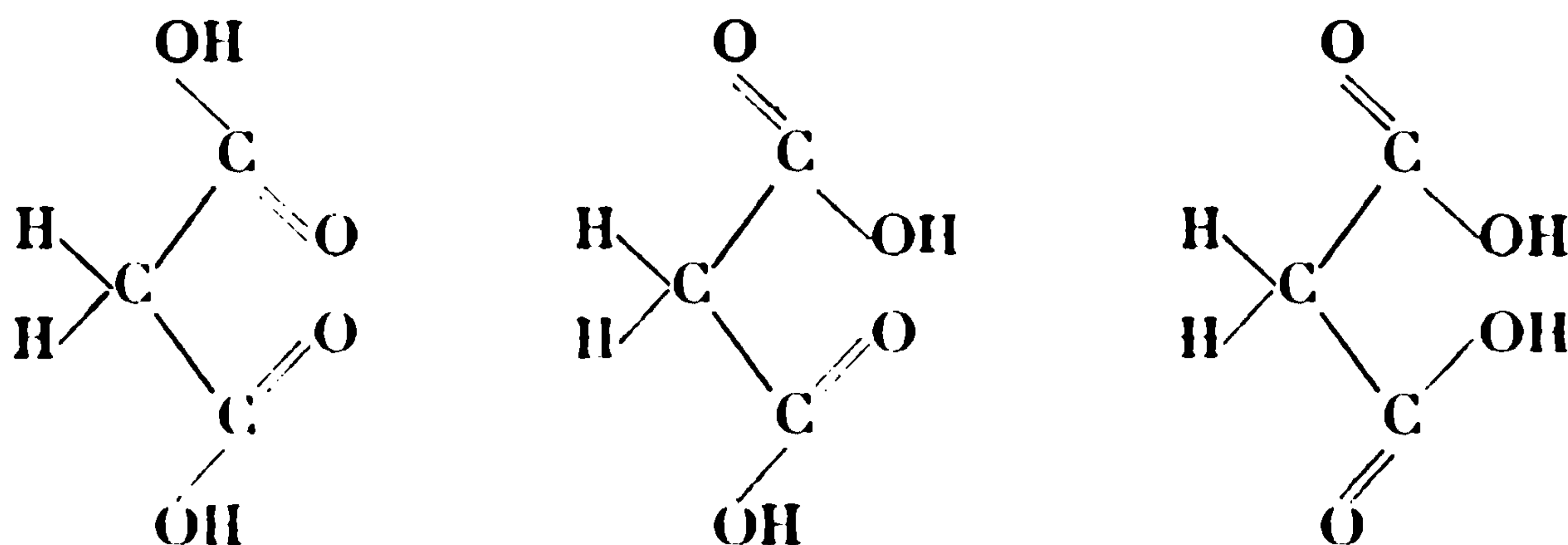
M[me] RAMART, au nom de M. SALMON-LEGAGNEUR et au sien expose ce qui suit :

L'étude de l'absorption dans l'ultra-violet de quelques dérivés des acides diarylmaléiques et fumariques faites par l'un de nous avec M. Hoch, a montré que, contrairement à ce qui semblait admis jusqu'ici, la courbe d'absorption du dérivé *trans* n'est pas toujours située plus près du visible que celle du dérivé *cis*. Nous avons alors pensé que les positions des courbes dépendaient surtout de la distance respective de groupes pouvant avoir une influence mutuelle.

Si cette hypothèse est juste, lorsqu'une molécule contiendra deux fonctions pouvant réagir l'une sur l'autre, le déplacement de la courbe d'absorption ne se fera pas toujours dans un même sens à mesure que le nombre d'atomes de carbone qui séparent les deux fonctions augmente, mais devra varier avec la position mutuelle de ces fonctions dans l'espace. Ces deux fonctions, prenant le rap-

prochement minimum compatible avec la rigidité des valences, peuvent devenir très voisines alors que le nombre d'atomes de carbone qui les séparent augmente. Ceci est bien en accord avec le fait que certaines réactions intramoléculaires (formation de composés cycliques : lactones, lactames, etc...) se font parfois plus facilement que les réactions correspondantes entre deux molécules voisines. L'étude de l'absorption des diacides de la serie grasse de C^2 à C^{18} nous a permis de constater que dans cette série l'hypothèse émise se vérifie : la courbe d'absorption des diacides ne se déplace pas toujours dans un même sens à mesure que les deux carboxyles s'éloignent sur la chaîne.

D'autre part, dans l'acide malonique, la rigidité des valences impose des distances respectives fixes pour les trois atomes de carbone. Cependant ils peuvent tourner autour de leur axe, et de ce fait les positions des atomes ou des groupes d'atomes fixés sur les trois atomes de carbone pourront varier vis-à-vis les uns des autres ainsi que le montrent les schémas suivants :



En remplaçant les atomes d'H du groupe CH^2 (qui ont un caractère acide) par des groupes alcoylés on pouvait espérer opérer de semblables transformations, lesquelles doivent influer sur l'absorption puisque les positions dans l'espace des divers groupements vis-à-vis les uns des autres sont différentes. C'est ce qui a été observé : les courbes d'absorption des acides alcoylmaloniques sont (vis-à-vis de celle de l'acide malonique) fortement reculées vers le visible (pour les faibles coefficients d'absorption). Tandis que pour les acides dialcoylmaloniques les courbes d'absorption se déplacent vers l'ultra-violet par rapport à celles des dérivés monoalcoylés. On ne peut attribuer ce déplacement au degré de substitution puisqu'il n'a pas lieu dans un même sens quand on passe de l'acide maloniques aux dérivés mono puis disubstitués.

La courbe d'absorption des éthers correspondants ne se comportent pas de la même façon, le déplacement vers le visible se fait dans l'ordre suivant : éthers monoalcoylmaloniques, éthers dialcoylmaloniques. Il s'ensuit que contrairement à ce que l'on observe pour les monoacides de la série grasse il existe des différences parfois très grandes dans les positions respectives des courbes d'un acide malonique et de son éther.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1929.

Présidence de M. FLORENCE, *président.*

En se servant, comme source d'hexose sous forme labile, de l'hexosediphosphate de magnésium, et en séparant par des traitements appropriés le ferment du coferment, M. FROMAGEOT a pu extraire le méthylglyoxal, formé par scission de la molécule d'hexose par le B. coli, dans la proportion de 90 0/0 de la quantité théorique, ce qui démontre de façon nette que l'attaque des hexoses par le B. Coli se fait par l'intermédiaire du méthylglyoxal. Les transformations que subit ce corps répondent ensuite au schéma de la troisième forme de fermentation.

Un exposé détaillé paraîtra dans *Biochem. Zeitschr.*

MM. GRIGNARD et DELARUE, étudiant l'action des organomagnésiens sur l'isophorone, ont observé les faits suivants : *a*) avec C^2H^5MgBr il se produit 35 0/0 d'énolisation, pas de réduction et 65 0/0 de réaction normale conduisant à l'alcool tertiaire ; *b*) avec iso-C^3H^7MgBr, 5.. 0/0 d'énolisation, 25 0/0 de réduction, pas de formation d'alcool tertiaire ; *c*) avec tert.-C^4H^9MgCl, 56 0/0 d'énolisation 43 0/0 de réduction, pas d'alcool tertiaire. L'isophorone contient normalement 6,8 0/0 d'énol libre (dosé par C^2H^5ZnI).

Par action de C^2H^5MgBr, les auteurs ont obtenu, avec les rendements prévus d'après l'expérience ci-dessus : 1° l'hydrocarbure éthylénique, provenant de la déshydratation de l'alcool tertiaire, $Eb_{17} = 67–69°$; 2° un mélange céto-énolique, titrant 31,5 0/0 d'énol libre aussitôt après la distillation et évoluant rapidement vers la forme cétonique ; 3° une petite quantité d'un produit de condensation fondant vers 163°.

Par l'action de l'iso-C^3H^7MgBr il a été obtenu : 1° un mélange inséparable d'énol et d'alcool secondaire de réduction, l'énol se tautomérise rapidement en la forme cétonique ; après une vingtaine d'heures l'évolution est complète ; 2° une petite quantité de produit de condensation identique à celui obtenu avec C^2H^5MgBr, correspondant à la formule $C^{18}H^{26}O$ et résultant de l'élimination d'une molécule de H^2O entre deux molécules d'isophorone.

Les auteurs poursuivent ces recherches.

En ce qui concerne l'éther acétylacétique, il a été observé, vers 40°, une monoénolisation totale avec tous les magnésiens. Par action de CH^3COCl sur l'énolate bromomagnésien, ils ont obtenu l'acétate d'énol, $Eb_{17} = 98–100°$, et en ont régénéré l'énol par la méthode de Grignard et Mingasson. Ces deux corps sont très sensiblement identiques à ceux obtenus récemment par Mingasson en partant du dérivé sodé.

Sur la marche de l'hydrolyse de la fibroïne de soie.

M. A. Morel, M. et Mme J. Enselme rappellent qu'ils ont signalé en juillet dernier les résultats qu'ils ont obtenus, en suivant par la méthode de Sörensen la libération de l'azote aminé, au cours de l'hydrolyse de cette matière par HCl à diverses concentrations. Ils font présentement connaître ceux que leur ont fournis la méthode de Sörensen et celle de Van Slyke (action de l'acide nitreux), appliquées simultanément, et entre lesquels ils relèvent constamment des différences importantes toujours en faveur des valeurs données par la deuxième méthode. Ces différences relèvent de conditions complexes, parmi lesquelles ils estiment qu'il faut faire une place, d'une part à la possibilité qu'ont les peptides en chaîne longue de laisser dégager sous l'action de l'acide nitreux plus d'azote que n'en comporte la présence du groupe NH^2 terminal, d'autre part au fait, qu'ils ont signalé antérieurement, que la méthode de Sörensen donne pour certains peptides comme la glycyl-glycine une valeur inférieure à la théorie. Ils ont dressé un tableau de ces résultats et en ont tiré des courbes où figurent pour chaque concentration d'HCl en abscisses les temps d'hydrolyse et en ordonnées les différences N Van Slyke - N Sörensen. Voici ce tableau, les courbes ne devant figurer que dans un mémoire détaillé, qui sera inséré au *Bulletin*.

Hydrolyse de la fibroïne par HCl à 5 0/0 à l'ébullition.

Durée de chauffe en heures	N Sörensen 0/0	N Van Slyke 0/0	Différence
1 et 1/2	3,22	7,62	4,40
3	4,76	9,25	4,49
5 et 1/2	6,58	11,44	4,86
10 et 1/2	9,10	14,30	5,20
21	11,62	15,56	3,94
31	12,46	16,15	3,69

Hydrolyse de la fibroïne par HCl à 10 0/0 à l'ébullition.

Durée de chauffe en heures	N Sörensen 0/0	N Van Slyke 0/0	Différence
3/4	5,60	10,88	5,28
2	9,24	13,28	4,04
5	12,60	16,54	3,94
10	13,44	16,87	3,43

Dans le cas de l'hydrolyse par HCl à 5 0/0, la courbe des différences entre les 2 valeurs de N est ascendante d'abord, descendante ensuite, tandis que dans le cas de l'hydrolyse par HCl à 10 0/0, elle est d'emblée descendante, les premiers dosages étant effectués dès que la dissolution de la fibroïne est complète.

En comparant ces résultats avec ceux qui seront publiés ulté-

rieurement, et que fournit l'étude de la marche de l'hydrolyse acide d'autres protides et de cyclopeptides, effectuée sous la direction de M. L. Hugounenq, les auteurs croient pouvoir interpréter la partie ascendante des courbes comme correspondant à l'ouverture des noyaux peptidiques fermés, et la partie descendante à l'hydrolyse des peptides en chaîne longue. Cette comparaison leur permet aussi de catégoriser les protéines en 2 groupes : celles (gélatine par exemple) qui, comme la fibroïne, ont une courbe d'emblée descendante dans le cas de l'hydrolyse par HCl à 10 0/0, et celles (caséine, ovalbumine par exemple) qui ont une courbe d'abord ascendante, puis ensuite descendante dans le même cas et pour qui la courbe ne devient d'emblée descendante que sous l'action d'HCl beaucoup plus concentré. Dans le cas des hydrolyses par HCl à 5 0/0, les parties descendantes des courbes sont analogues pour les 2 groupes, et seules varient les portions ascendantes; ce qui permet de supposer que ce sont surtout les particularités des noyaux peptidiques fermés qu'elles renferment qui sont responsables des différences constatées dans la marche de leurs hydrolyses respectives.

Sur le dosage des halogènes dans les substances organiques selon Baubigny et Chavanne réalisé avec l'appareil à microdosage du carbone de Nicloux.

MM. A. Morel et P. Denoyel ayant rappelé les résultats qu'ils ont publiés au début de cette année, des dosages du brome dans divers composés organiques à l'aide d'un appareil de Baubigny et Chavanne, réduit au tiers, et sur des prises de matière de l'ordre des centigrammes, font connaître qu'ils ont pu vérifier dans le cas du chlore et du brome la généralité du principe sur lequel Nicloux fait reposer son appareil à microdosage du carbone : c'est-à-dire qu'un gaz ayant pris naissance dans un appareil clos où règne le vide peut être capté quantitativement par un réactif approprié dans une partie de l'appareil.

En attaquant par le réactif argento-chromosulfurique de Baubigny et Chavanne des prises de diverses substances organiques chlorées ou bromées, de quelques milligrammes, placées dans le tube d'un appareil de Nicloux sous sa forme primitive, ils ont réussi à capter l'halogène dans 2 cc. de liquide absorbant de Baubigny et Chavanne (solution de sulfite et de soude), à la condition d'aider au passage du chlore et surtout du brome dans la boule, par un léger complément d'aspiration, effectué *à la fin* de la destruction, et *de courte durée*, tandis qu'en inclinant l'appareil on fait plonger pendant quelques minutes. le crochet du tube à dégagement dans le liquide absorbant. La détermination de l'halogène fixé a été effectuée par passage du contenu de la boule dans une fiole, destruction du sulfite par l'acide nitrique ou par le perhydrol, précipitation par le nitrate d'argent titré $n/50$ en milieu nitrique et titrage par la méthode de Charpentier-Volhard. Ils ont apporté à titre d'exemples quelques-uns des résultats qu'ils ont ainsi obtenus; chaque dosage n'exigeant que de 30 à 40 minutes :

Dérivés chlorés.

Camphre monochloré..	(I) Matière, 0^{gr},012978 (II)	Matière, 0^{gr},[illegible]
Cl 0/0, trouvé.	(I) 19,42 (II) 19,37	Calculé, 19,03
Hydrate de chloral....	Matière, 0^{gr},003747	
Cl 0/0, trouvé	65,50	Calculé, 64,35
Chloralose	Matière, 0^{gr},005555	
Cl 0/0, trouvé.........	32.58	Calculé, 34,37

Dérivés bromés.

Tribromophénol.,,....	Matière, (I) 0^{gr},00540	(II) 0^{gr},007254
Br 0/0, trouvé.........	(I) 72,59 (II) 72,78	Calculé, 72,51
Monobromonaphtaline.	Matière, 0^{gr},011244	
Br 0/0, trouvé	10.60	Calculé, 38,65

Pour compléter les indications résultant de ces essais, ils ont également dosé l'*iode* de substances organiques, sur des prises de quelques milligrammes, en attaquant celles-ci, placées dans le tube de l'appareil de Nicloux, maintenu ouvert, par le réactif de Baubigny et Chavanne. Ils ont dosé l'iode, qui, suivant les indications de ces deux auteurs, reste fixé à l'état d'iodate, par réduction à l'aide de sulfite et titrage de l'iodure d'argent précipité et séparé par centrifugation par la méthode cyano-argentimétrique de Denigès avec des liqueurs $n/50$. Voici quelques-uns de leurs résultats, chaque dosage n'ayant exigé que 45 à 50 minutes:

Dérivés iodés.

Iodoforme............	Matière, 0^{gr},005907	
I 0/0.................	Trouvé, 96,75	Calculé, 96,70
Aristol..............	Matière, 0^{gr},002742	
I 0/0.................	Trouvé, 46,31	Calculé, 46,18

Ces premiers résultats seront complétés par des études sur des cas particuliers, où l'état physique des corps halogénés, ou bien leur résistance spéciale, comme cela arrive pour les corps à noyau quinonique, peuvent mériter des précautions, ou même nécessiter une modification complète de la méthode. Ils paraissent déjà assez encourageants pour contribuer à la diffusion des techniques microanalytiques que Nicloux s'efforce depuis plusieurs années d'inventer, de perfectionner et de répandre. Un mémoire inséré au *Bulletin* fera prochainement connaître les détails de *toutes les opérations qui les ont fournis*.

MM. Seyewetz et Brissaud exposent ce qui suit :

L'eau de cristallisation est considérée généralement comme essentiellement mobile et totalement ou partiellement éliminable par l'action de la chaleur.

Les auteurs se basant sur la reprise par certains sels de leur eau de cristallisation, comme le sel de calcium du bleu carmin, ont étudié méthodiquement si la généralité des composés cristallisés,

qui ont perdu leur eau de cristallisation par chauffage vers 120-140°, peuvent reprendre cette eau, quand on les expose à l'air humide, ou bien si cette propriété n'est commune qu'à un petit nombre de composés cristallisés, les autres ne reprenant que partiellement leur eau de cristallisation ou bien restant à l'état anhydre. Ils ont examiné, en outre, si la reprise de l'eau de cristallisation par les composés anhydres régénère l'état cristallin, le modifie, ou bien si l'état amorphe subsiste.

Ils ont cherché, enfin, à déterminer si l'on peut établir, entre les divers composés renfermant de l'eau de cristallisation, une classification basée sur leurs propriétés communes relativement à la reprise de leur eau de cristallisation.

Cette étude a été faite sur les groupes suivants : sulfates simples, aluns, sulfates doubles, sulfites et thiosulfates, chlorures, nitrates, carbonates, sels divers, sels organiques, acides organiques, matières colorantes.

Les auteurs ont déterminé la nature des facteurs qui agissent sur la vitesse de réhydratation et de ceux qui influent sur l'équilibre. Ils ont également étudié l'influence des radicaux électropositifs et électronégatifs.

Enfin, ils ont établi une classification des composés renfermant de l'eau de cristallisation basée sur les propriétés suivantes :

1° Produits ne reprenant pas leur eau de cristallisation;

2° Produits ne reprenant que partiellement leur eau de cristallisation;

3° Produits fixant intégralement, dans l'air humide, la quantité d'eau qu'ils ont abandonnée par dessiccation;

4° Produits dont l'état d'équilibre varie suivant l'état hygrométrique, après reprise de leur eau de cristallisation;

5° Produits déliquescents.

M. DŒUVRE a étudié la constitution du linalol par ozonisation quantitative.

Le *l*-linalol examiné provenait de l'essence de bois de rose de Cayenne (échantillon obligeamment offert par la Maison L. Givaudan et Cie de Paris), et possédait les constantes suivantes : $Eb_{15} = 91°$, $d_4^{13} = 0{,}870$, $n_D^{13} = 1{,}4659$, $\alpha_D^{13} = -16°26'$ (1 dm.).

Par ozonisation l'auteur a dosé : aldéhyde formique 45 0/0, acide formique 92 0/0, acétone 97 0/0. La distillation de ce dernier corps a été poursuivie pendant 2 h. 1/2.

Le pourcentage d'acétone indique que le linalol étudié était constitué intégralement par la forme isopropylidénique. Les pourcentages d'aldéhyde et d'acide formiques proviennent, à raison de 100 0/0, de la coupure de la double liaison vinylique, et le surplus résulte de la formation d'acide formique, par suite du dédoublement de l'α-hydroxyacide formé partiellement par hydrolyse de l'ozonide.

La formule habituellement admise pour le linalol se trouve confirmée.

M. DŒUVRE a réalisé la transformation de la *l*-menthone en *d*-citronnellol.

La *l*-menthone, soumise à l'action de l'acide de Caro en présence d'alcool, a donné l'ε-hydroxydihydrocitronnellate d'éthyle, $Eb_{13} = 145$-148°, $\alpha_D^{15} = -10°4'$ (1 dm.). Cet éther-sel alcool, traité par PBr^3 en présence de pyridine et de C^6H^6, a conduit au *d*-citronnellate d'éthyle. En soumettant ce corps à la réduction, par le sodium et l'alcool, l'auteur a obtenu le *d*-citronnellol, $Eb_{12} = 112$-113°, allophanate F. 105-106°.

Un mémoire détaillé sera publié dans le *Bulletin*.

SÉANCE DU 24 JANVIER 1930.

Présidence de M. SISLEY, *président*.

Le BUREAU pour l'année 1930 est constitué ainsi :

MM. SISLEY, *Président*.
SEYEWETZ et LOCQUIN, *Vice-Présidents*.
DŒUVRE, *Secrétaire*.
ROMAN, *Trésorier*.

MM. Louis MEUNIER et M. LESBRE font part de leurs recherches qui ont porté de préférence sur les solutions de colorants directs présentant un caractère colloïdal accentué.

Les intensités lumineuses I^1 et I^2 qui vérifient la loi de Beer vis-à-vis de la concentration *c* :

$$\frac{I^1}{I^2} = B^c$$

ont été mesurées à l'aide du photocolorimètre Toussaint, à cellule au potassium.

Malgré les anomalies qui se produisent dans le spectre d'absorption des solutions aqueuses de colorants directs, il leur a été possible de trouver, pour chacun d'eux, dans certaines radiations, et entre des limites de concentration bien déterminées, des zones d'application de la loi de Beer. Dans ces zones, une seule indication de la cellule permet de retrouver la concentration du colorant en solution.

Ce dosage, très rapide, est aussi plus précis que ceux basés sur des réactions chimiques, comme le dosage au chlorure titaneux.

Les auteurs ont également vérifié, qu'en général, la loi de Beer s'appliquait mieux aux solutions alcooliques qu'aux solutions aqueuses.

Nouvelle méthode d'observation de l'évolution des solutions de sels chromiques.

MM. Louis MEUNIER et M. LESBRE sont partis d'une solution fraîche de chlorure chromique, préparée à l'aide du sel vert cristallisé.

On sait qu'elle subit avec le temps une évolution très complexe. Jusqu'alors, on utilisait, pour suivre cette évolution, deux méthodes basées :

a) Sur la mesure des conductivités.

b) Sur les variations de l'indice de floculation sous l'action d'un agent alcalin.

Les auteurs ont constaté qu'il était possible de suivre l'évolution de ces solutions en mesurant leurs variations de couleur avec l'appareil Toussaint.

Les trois méthodes, appliquées à une même solution, leur ont donné des résultats concordants.

La transformation du sel vert en sel violet et l'apparition des phénomènes de polymérisation sont nettement mis en évidence par les mesures photocolorimétriques effectuées.

Société chimique de France. — Section de Nancy

Séance du 18 janvier 1930.

M. Vavon et M. Anziani exposent ce qui suit :

1° L'*o*-dipropylphénol, hydrogéné par le noir de platine, donne le cyclohexanol, dans lequel les 2 propyles et l'oxhydryle sont probablement en *cis*.

2° Cet alcool oxydé par le mélange chromique donne une cétone qui, hydrogénée par le sodium et l'alcool, conduit au cyclohexanol dans lequel les 2 propyles semblent être eu *cis* et l'oxhydryle en *trans*.

3° Le 1er de ces deux alcools chauffé à 200° en présence de sodium s'isomérise en donnant le second.

Constantes de ces 2 alcools et de leurs dérivés :

	Alcool	Phényluréthane	Phtalate	Succinate
Cis	Eb_{13} = 119° ; F. = 25-26°	F = 95°	94-95°	39-40°
Trans.....	Eb_{13} = 124° ; F. = 113°	F = 150°	non cristallisé	84-85°

La saponification des phtalates acides à 69° dans l'alcool à 75 0/0 est environ 4 fois plus lente pour le 1er alcool que pour le second ($K_1 = 0{,}07$ et $K_2 = 0{,}3$). Dans l'eau la saponification est beaucoup plus lente surtout dans le cas du 1er alcool : son phtalate chauffé à 100° pendant 24 heures avec une solution aqueuse de soude *n*/10 n'a pas donné de saponification mesurable.

Cette étude est continuée.

M. C. Zaremba expose au nom de M. Vavon et en son nom les premiers résultats obtenus dans une étude de l'oxydation des alcools secondaires cycliques et terpéniques.

L'oxydation est réalisée à température constante par une solution d'acide chromique dans l'acide acétique aqueux. On suit la réaction en titrant l'acide chromique non consommé; à cet effet on emploie un excès de KI en milieu sulfurique et l'on dose à l'hyposulfite l'iode mis en liberté.

Aux concentrations faibles ($n/200$) la réaction apparaît comme bimoléculaire; en fin de réaction, la constante augmente par suite d'une oxydation lente de la cétone formée.

La vitesse est d'autant plus grande que l'acide acétique contient moins d'eau : dans le cas du cyclohexanol et du menthol elle est environ 10.000 fois plus grande dans l'acide acétique pur que dans l'eau. Ceci laisse prévoir une grande souplesse dans l'emploi de cette méthode d'oxydation.

Les constantes de vitesse obtenues à 39° dans l'acide acétique aqueux à 50 0/0 aux concentrations $n/200$ sont de :

o-Cyclohexylcyclohexanol..	Trans......	0,27
	Cis....... ..	0,98
o-o'-Dipropylcyclohexanol.	Trans......	0,08
	Cis.........	0,21

Menthol.......	0,20	Bornéol........	1,5
Néomenthol....	1,1	Isobornéol......	3,3

Dans les 4 couples étudiés, l'isomère cis s'oxyde le plus vite.

Ceci peut être rapproché du fait que l'isomère *cis* se transforme toujours en dérivé *trans* par chauffage prolongé en présence de sodium. L'isomère *cis*, moins stable, serait le plus riche en énergie et son oxydation dégagerait plus de chaleur que celle de l'isomère *trans*. Les auteurs se proposent de vérifier s'il en est bien ainsi.

RENOUVELLEMENT DU BUREAU.

Président d'honneur :	MM.	GUNTZ.
Président :		BOURION.
Vice-président :		COURTOT.
Secrétaire :		LAFFITTE.

Société chimique de France (Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 4 DÉCEMBRE 1929.

Présidence de M. J. LICHTENBERGER, *Vice-Président.*

Sur la nitration du diazo de l'acide 1.2-amido-naphtol-4-sulfonique.

M. BATTEGAY expose ce qui suit :

MM. P. Ruggli et Fr. Knapp (1) démontrent que le groupe nitro

(1) *Chem. Zeit.*, t. 58, p. 612, *Helv. Acta*, 1929, t. 12, p. 1034.

dans le produit de nitration du diazo de l'acide 1.2-amido-naphtol-4-sulfonique, occupe la place 6 par rapport au radical diazoïque situé en 1.

Les recherches effectuées avec M. Jean Schmitt (2) nous avaient amenés à un résultat différent puisqu'elles nous ont fait admettre la formation de deux isomères, où ce groupe nitro se trouve soit en 8, soit en 5.

La reprise de ces recherches, en collaboration avec M. H. Silbermann, et qui a porté tout d'abord sur la partie relative à la transformation du dérivé nitré en aminonaphtol et acétylaminonaphtol, nous a conduits à un produit acétylé qui, soumis à un traitement supplémentaire à la soude caustique diluée et froide, permet d'aboutir par recristallisation dans l'acide acétique, à une substance uniforme qui fond nettement à 220° (corr.). Elle est de ce fait différente des produits obtenus jusqu'à présent. Il nous reste à l'identifier.

D'autre part, nous avons préparé le dérivé benzoylé correspondant en opérant d'après Schotten-Baumann. Il fond à 234° (corr.) et répondrait, en conséquence, au composé benzoylé obtenu par MM. Ruggli et Knapp qui avaient bien voulu nous en indiquer la description.

Sur la solubilité des électrolytes forts dans les solvants mixtes.

MM. R. Flatt et A. Jordan ont étudié la solubilité des électrolytes forts dans l'eau et dans les mélanges d'eau et d'alcool éthylyque et relèvent quelques règles générales.

Les électrolytes mono-monovalents (p. ex. KCl) se distinguent d'une manière caractéristique des électrolytes bi-bivalents (p. ex. $MgSO^4$). Le remplacement de l'eau par l'alcool à 50 0/0 provoque pour les premiers une diminution de la solubilité à env. un tiers de sa valeur en milieu aqueux, tandis que l'on trouve pour les sels bi-bivalents une solubilité dans l'alcool à 50 0/0 très faible (max. 1/20) par rapport à celle dans l'eau.

Cette différence caractéristique entre ces deux séries d'électrolytes est due aux charges électriques des ions.

Les auteurs montrent que la formule de Mc Aulay (*Journ. of Phys. Chem.*, t. **30**, p. 1202, 1926) fait prévoir cette différence. A l'aide d'un cycle isotherme et réversible, ils déduisent pour les électrolytes peu solubles la formule suivante :

$$\log \frac{c}{c'} = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{2 \cdot 2{,}303 \cdot a.k.T} \left[\frac{1}{D'} - \frac{1}{D}\right]$$

c = solubilité de l'électrolyte dans l'eau exprimé en gr. par litre de solvant,

c' = solubilité de l'électrolyte dans l'alcool dilué exprimé en gr. par litre de solvant,

z_1 = valence du cation,

z_2 = valence de l'anion,

(2) *Bull. Soc. Chim.*. 1927, p. 145.

e = charge électrique de l'électron = $4{,}77 . 10^{-10}$ unités CGS,
a = rayon moyen des ions,
k = constante de Boltzmann = $1{,}37 . 10^{-16}$ unités CGS,
T = température absolue,
D = constante diélectrique de l'eau à T°,
D' = constante diélectrique de l'alcool dilué à T°.

Cette formule concorde avec celle de Me Aulay pour les concentrations auxquelles les forces interioniques sont négligeables.

Pour les perchlorates alcalins, la formule donne les valeurs suivantes :

	Rayon moyen des ions	Solubilité à 25°, en gr. par 100 gr. de solvant		
		dans l'eau	dans l'alcool à 42,5 0/0	dans l'alcool à 67,0 0/0
$KClO^4$...	$a = 1{,}78 . 10^{-8}$ cm	calc. : (2,065) trouvé : 2,065	calc. : 0,797 trouvé : 0,790	calc. : 0.304 trouvé : 0,318
$RbClO^4$..	$a = 1{,}87 . 10^{-8}$	calc. : (1,276) trouvé : 1,276	calc. : 0,517 trouvé : 0,520	calc. : 0,206 trouvé : 0,204
$CsCiO^4$..	$a = 2{,}03 . 10^{-8}$	calc. : (1,974) trouvé : 1,974	calc. : 0,865 trouvé : 0,879	calc. : 0,373 trouvé : 0,365

Les valeurs de a, avec lesquelles les solubilités sont calculées, concordent remarquablement bien avec les rayons des ions qu'on peut calculer à partir des volumes moléculaires des sels cristallisés. Ces rayons sont :

$KClO^4$	a moyen = $1{,}78 . 10^{-8}$ cm.
$RbClO^4$........	$1{,}88 . 10^{-8}$
$CsClO^4$.........	$1{,}93 . 10^{-8}$

Cette concordance des rayons ioniques calculés à partir des solubilités dans l'alcool dilué et à partir des volumes moléculaires des sels solides prouve que la composition du solvant au voisinage des ions est sensiblement la même que celle du solvant pur. Contrairement à l'avis de Me Aulay, les auteurs n'admettent donc pas l'existence d'une zone d'eau autour des ions dissous dans le mélange d'eau et d'alcool.

Sur les dérivés formaldéhydés des aryl-sulfamides (II).

MM. J. LICHTENBERGER et E. HUO, poursuivant leurs recherches sur ce sujet (voir *Bull.* (4), t. **45**, p. 397 et v. Heyden, D. R. P. 403718), exposent ce qui suit :

La méthylol-*p*-toluène-sulfamide (C^7H^7-SO^2-NH-CH^2OH, F. 137°)

montre, dans la plupart des réactions de condensation dans lesquelles on l'engage, une tendance marquée à l'anhydrisation en $(C^7H^7-SO^2-N=CH^2)^n$, accompagnée d'une coupure en ses générateurs : sulfamide et formaldéhyde, cette dernière réagissant pour son compte. C'est ainsi qu'à côté des produits anhydrisés, on obtient, avec les alcools les acétals correspondants ; avec le β-naphtol, le dinaphtoxanthène et le bisoxy-naphtylène-méthane; avec le naphtol A. S., l'anilide de l'acide méthylène-β-naphtoïque récemment décrite par Brass et Sommer ((*D. ch. G.*, p. 998 ; 1928).

Il est exceptionnel que la méthylol-*p*-toluène-sulfamide donne une réaction de condensation régulière; les *o*- et *p*-nitrophénols donnent néanmoins, à côté de dioxydinitrodiphénylméthane, de faibles quantités de produits de condensation peu stables et de purification difficile, ayant sans doute la structure $C^7H^7-SO^2-NH-CH^2-C^6H^3(NO^2)(OH)$; ces produits se scindent en effet par hydrolyse en oxynitrobeuzylamines correspondantes, elles-mêmes réductibles en oxyaminobenzylamines (cf. EINHORN, *Annal.*, t. **343**, p. 207; 1905).

Des tentatives ont été faites, par des voies très diverses, pour obtenir le dér. méthylénique : $(C^7H^7-SO^2-NH-)^2 > CH^2$; les résultats ont été négatifs, ou ont conduits à des produits anhydrisés de forme $C^7H^7-SO^2-N=CH^2)^{2 \text{ et } 3}$. La règle classique de Hinsberg explique à la fois la grande tendance du dérivé méthylolé à s'anhydriser et à se polymériser, et les difficultés d'obtention d'une méthylènediamine disulfonylée : dans une sulfamide substituée, de forme $C^7H^7-SO^2-NH-R-$, l'hydrogène à l'azote a encore une certaine labilité. tandis que ce n'est pas le cas pour une benzamide substituée $C^6H^5-CO-NH-R$; la sulfamide aura donc une grande tendance à réagir sur la formaldéhyde par deux hydrogènes à l'azote et à donner des anhydro-dérivés, éventuellement di- et trimérisés.

Cette explication est confirmée par le fait que, alors que $C^6H^5-CO-Cl$ donne avec l'hexaméthylènetétramine en solution alcaline les deux substances $(C^6H^5-CO-N=CH^2)^3$ et $C^6H^5-CO-N < (CH^2-NH-CO-C^6H^5)^2$ (Duden et Scharf, *Annal.*, t. **288**, p. 218; 1895), l'action de $C^7H^7-SO^2Cl$ dans les mêmes conditions n'a conduit qu'à la substance $(C^7H^7-SO^2-N=CH^2)^3$ à l'exclusion d'une substance de forme $C^7H^7-SO^2-N < (CH^2-NH-SO^2-C^7H^7)^2$, qui comporterait le même groupement $> N-CH^2-NH-SO^2)$- qu'une méthylènediamine sulfonylée.

Au cours des recherches sur l'action de $C^7H^7-SO^2-Cl$ sur l'hexaméthylènetétramine, l'emploi du milieu chloroformique conduit à une combinaison moléculaire, masse blanche, amorphe, peu stable dont l'analyse correspond sensiblement à $(CH^2)^6N^4$, $C^7H^7-SO^2-Cl$. D'autres arylsulfochlorures donnent des combinaisons analogues.

L'inaptitude des sulfamides à donner, avec la formaldéhyde, un dérivé méthylénique doit disparaître pour les sulfamides N-substituées; la condensation de $C^7H^7-SO^2-NH-CH^3$ et de CH^2O a conduit effectivement au dérivé méthylénique $(C^7H^7-SO^2-N-CH^3)^2 > CH^2$. F. 117°. Le dérivé méthylolé n'a pas été obtenu ici. $C^7H^7-SO^2-NH-C^6H^5$ se comporte de même; l'étude de cette réaction est poursuivie.

Sur l'oxydation des hydrocarbures par l'air.

MM. MONDAIN-MONVAL et B. QUANQUIN exposent les résultats des expériences qu'ils ont exécutées sous la pression ordinaire sur l'oxydation directe des hydrocarbures saturés par l'air, à des températures relativement basses.

Dans un tube de verre, chauffé par une grille à combustion, les auteurs font passer un mélange d'air et de vapeur de pentane, ces gaz étant au préalable chauffés isolément à l'intérieur du tube et leurs débits étant réglables au moyen de robinets. La température est repérée par un thermomètre couché à l'intérieur du tube de réaction à l'endroit où s'effectue le mélange des gaz. L'extrémité du tube est raccordée à une allonge, à un ballon entouré de glace puis à divers barboteurs. On élève lentement la température du tube. Tout d'abord, il se condense simplement, dans le ballon refroidi, du pentane ne présentant aucune caractéristique d'oxydation. Vers 200°, on observe une faible coloration violette du réactif de Schiff (sensible aux aldéhydes) placé dans l'un des barbotteurs que traversent les vapeurs ; coloration qui devient très nette vers 270°, en même temps qu'on peut déceler l'anhydride carbonique. A 325° le tube de réaction, l'allonge et le ballon se remplissent d'une sorte de fumée blanche très pesante, donnant une très forte réaction des aldéhydes avec le réactif de Schiff. Au même instant, le thermomètre indique une poussée de température presque instantanée. Si l'on vient alors, par le jeu des robinets, à augmenter la proportion d'air contenu dans le mélange, les fumées disparaissent et la température retombe en quelques secondes. En ramenant la température au point précédemment indiqué, la réaction se manifeste à nouveau et se poursuit ensuite d'une façon continue. Le liquide condensé dans le ballon est partagé en deux couches, la plus légère étant la plus importante. Elle possède une odeur piquante particulièrement suffocante et contient, à côté de beaucoup de pentane non oxydé, une notable proportion d'aldéhyde formique et une petite quantité des aldéhydes acétique et butyrique, caractérisées ultérieurement par une oxydation ménagée et leur transformation en acides. La présence d'alcools a été également observée avec netteté. La couche inférieure aqueuse est brun jaunâtre, fortement acide au tournesol et riche en acides gras. Dans les gaz qui ont échappé à la condensation, on a trouvé beaucoup d'aldéhyde formique, de l'oxyde de carbone en proportion notable, du méthane, des carbures absorbables par l'eau de brome, enfin de l'anhydride carbonique en petite quantité.

Ces résultats concordent avec les observations antérieures de Wheeler et Blair (*J. Soc. chem. Ind.*, t. **42**, p. 491, 1923) qui, opérant à des températures sensiblement plus élevées, voisines de 500°, ont noté la présence d'aldéhydes dans les produits d'oxydation d'hydrocarbures non saturés et de la vapeur d'hexane, fait confirmé par Callendar avec le même hydrocarbure et il y a quelques mois avec l'octane par Pope, Dykstra et Graham Edgar (*Amer. Chem. Soc.*, t. **51**, p. 1875, 1929).

Les auteurs ont obtenu des résultats tout à fait semblables avec

l'hexane. l'heptane, l'octane et les essences commerciales pour automobiles, les températures d'apparition des fumées et de la poussée de température ne variant que peu d'un hydrocarbure à l'autre (Pentane 325°; Hexane : 330° ; Heptane : 325-330°; Octane : 269° ; Essence (densité : 0,72 330°.

On a tenté d'abaisser la température d'apparition des fumées par l'emploi d'un catalyseur d'oxydation tel que le cuivre placé à l'intérieur du tube, mais sans obtenir de différences appréciables. L'emploi d'hydrocarbures ayant séjourné sur du sodium et d'air desséché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré a été également sans effet sur la température d'apparition des fumées.

Au cours de ces oxydations, en plaçant l'appareil dans une pièce tout à fait obscure, on aperçoit dans le tube une faible luminescence bleuâtre, au moment de l'apparition des fumées, sorte de flamme froide, observée autrefois par Perkin dans l'oxydation lente de l'éther.

Les hydrocarbures saturés sont donc oxydés très rapidement par l'air à des températures relativement basses, en l'absence de tout catalysateur. Les auteurs ont pu constater qu'à 150°, la vitesse d'oxydation est suffisante pour qu'on puisse déceler des aldéhydes au bout de trois heures de chauffe de vapeur d'hexane et d'air en vase clos à cette température.

Liaison complexe et aptitude reactionnelle.

MM. Perret et A. Gislon exposent ce qui suit :

L'oxydation de l'ammoniaque a fait l'objet de très nombreuses recherches dont l'industrie a très largement profité ces dernières années. Cependant tous les procédés mis au point consistent en des réactions de catalyse hétérogène.

Il est bien connu que la combustion de NH^3 en absence d'un contact approprié ne conduit qu'à la formation d'azote moléculaire et de vapeur d'eau et qu'il y a presque impossibilité d'obtenir entre 0° et 100° de l'oxyde azotique ou ses produits d'oxydation.

En solution aqueuse, si on effectue l'oxydation de l'ammoniaque par l'hypobromite de soude on n'obtient que des traces de dérivés oxygénés de l'azote, plus de 90 0/0 de l'ammoniaque présente étant transformée en azote et eau.

Nous avons étudié, comme cas de catalyse homogène de cette réaction, l'effet de la liaison complexe sur les molécules NH^3 vis-à-vis des oxydants, dans le cas des ammoniacates.

Les résultats obtenus dans leur oxydation par l'hypobromite peuvent se résumer de la façon suivante :

Le rendement en produits oxygénés (nitrites et nitrates) est toujours faible, mais semble croître avec la stabilité du complexe.

Si on passe au cas d'un ammoniacate très stable, c'est-à-dire à très faible pression partielle de NH^3, on constate un rendement en produits oxygénés voisin de 100 0/0.

Nous avons employé l'ammino-prussiate de Na, et l'avons soumis à l'oxydation par l'hypobromite dans les conditions correspondant

à la réaction qualitative d'Hofmann. Nous avons fixé le caractère quantitatif de la transformation en opérant dans un appareil fermé, permettant de mesurer le volume des produits gazeux formés par la réaction.

Nous pouvons conclure de ces observations que les propriétés chimiques de la molécule d'ammoniaque, fortement sollicitée par une liaison complexe, sont modifiées, et que son aptitude réactionnelle est très semblable à celle de la molécule de NH^3 en contact avec la toile de platine dans l'oxydation industrielle.

Cet exemple de catalyse d'oxydation par liaison de coordination dépasse le cadre de l'oxydation ammoniacale, et présente un intérêt pour l'interprétation des oxydations biologiques.

Titrage différentiel de l'acide ferrocyahydrique avec électrode d'antimoine.

MM. A. Perret et A. Krawczynski exposent ce qui suit :

Dans le courant de l'année 1929 ont paru les travaux de M. Shukoff et Awsejewitsch décrivant la première électrode d'antimoine pratiquement utilisable.

L'acide ferrocyanhydrique est un acide polybasique, dont le titrage est particulièrement délicat par les méthodes électrométriques.

En effet, avec les électrodes à hydrogène du type ordinaire à platine platiné, la courbe de titrage a l'allure de la courbe caractéristique des acides monobasiques et forts. L'emploi de l'électrode à quinhydrone ne donne également pas de déformations caractéristiques pour les acides polybasiques.

En outre, le caractère oxydable de l'acide ferrocyanhydrique amène des perturbations notables dans la succession des valeurs du potentiel des électrodes au cours de la neutralisation.

Il ne semble pas que, jusqu'à maintenant, l'acide ferrocyanhydrique ait été l'objet d'une étude ayant pour but la fixation de l'ordre de grandeur de la constante de dissociation des différentes fonctions acides. Les quelques données de la littérature sont inutilisables parce que trop peu concordantes.

Nous avons repris la question en utilisant la méthode différentielle avec l'électrode d'antimoine, qui a l'avantage d'être moins sensible à l'action oxydante de l'anion ferrocyanogène que l'électrode à hydrogène, et permet de mettre nettement en évidence par des pointes équidistantes sur la courbe de titrage la succession des fonctions acides.

On a constaté ainsi que les 4 fonctions acides de la molécule d'acide ferrocyanhydrique correspondent à des constantes de dissociation bien différentes.

Par titrage différentiel de mélanges d'acides ferrocyanhydrique avec des acides de constante de dissociation connue, nous espérons fixer l'ordre de grandeur de la constante de dissociation d'une ou plusieurs fonctions acides de l'anion ferrocyanogène.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 28. — Polarimètre ellipsomètre pour l'étude du dichroïsme circulaire; par M. G. BRUHAT.

(10.1.1930).

I. — *L'effet Cotton.* — Cotton (1) a montré, en 1896, que certaines solutions de tartrates complexes colorés présentent, au voisinage et à l'intérieur de leur région d'absorption, une dispersion rotatoire anormale. Lorsqu'on fait diminuer la longueur d'onde, la rotation va d'abord en croissant en valeur absolue. comme pour une substance à dispersion normale, avec la différence toutefois qu'elle croît beaucoup plus vite que ne l'indique la loi de Biot; mais, dès qu'on est entré dans la région d'absorption, la loi de variation devient toute différente : *la rotation passe par un maximum, puis elle diminue et s'annule vers le milieu de la bande d'absorption ; elle prend ensuite des valeurs de signe contraire, passe, en valeur absolue, par un nouveau maximum avant qu'on soit sorti de la région d'absorption et décroît ensuite jusqu'à l'extrémité violette du spectre.* C'est cette variation que représente, pour une certaine solution chromique, la courbe « Rotations » de la figure 1.

On sait que l'on interprète les phénomènes d'activité optique en admettant que la substance active transmet avec des vitesses différentes les deux vibrations circulaires de sens inverses et d'amplitudes égales en lesquelles on peut décomposer une vibration rectiligne quelconque. Cotton a montré que cette inégalité dans les vitesses de propagation s'accompagne d'une inégalité dans les absorptions, de sorte que les deux vibrations circulaires sont transmises avec des amplitudes différentes et que leur recombinaison donne à la sortie du milieu actif une vibration elliptique : c'est ce phénomène qui porte le nom de *dichroïsme circulaire.*

Dans la pratique, et sauf des cas d'activité exceptionnelle qui ne se rencontrent guère que pour des substances à l'état mésomorphe, les vibrations ainsi obtenues sont des ellipses très aplaties. Le rapport du petit axe b au grand axe a est très faible, ainsi que l'angle φ, qu'on appelle l'ellipticité de la vibration. et qui est défini par la relation :

$$tg\, \varphi = \frac{b}{a}.$$

Dans ces conditions, l'ellipticité φ est proportionnelle à l'épaisseur traversée; elle varie avec la longueur d'onde suivant la

(1) A. COTTON, *Ann. Chim. Phys.*, 1896, t. 8, p. 347.

courbe « Ellipticités » de la figure 1 : *le dichroïsme, sensiblement nul à l'extérieur de la bande, est maximum au centre de la bande d'absorption.*

L'ensemble des deux phénomènes — dispersion rotatoire anormale et dichroïsme circulaire — constitue ce qu'on appelle l'effet Cotton. Les deux courbes de la figure 1, relative à la même solu-

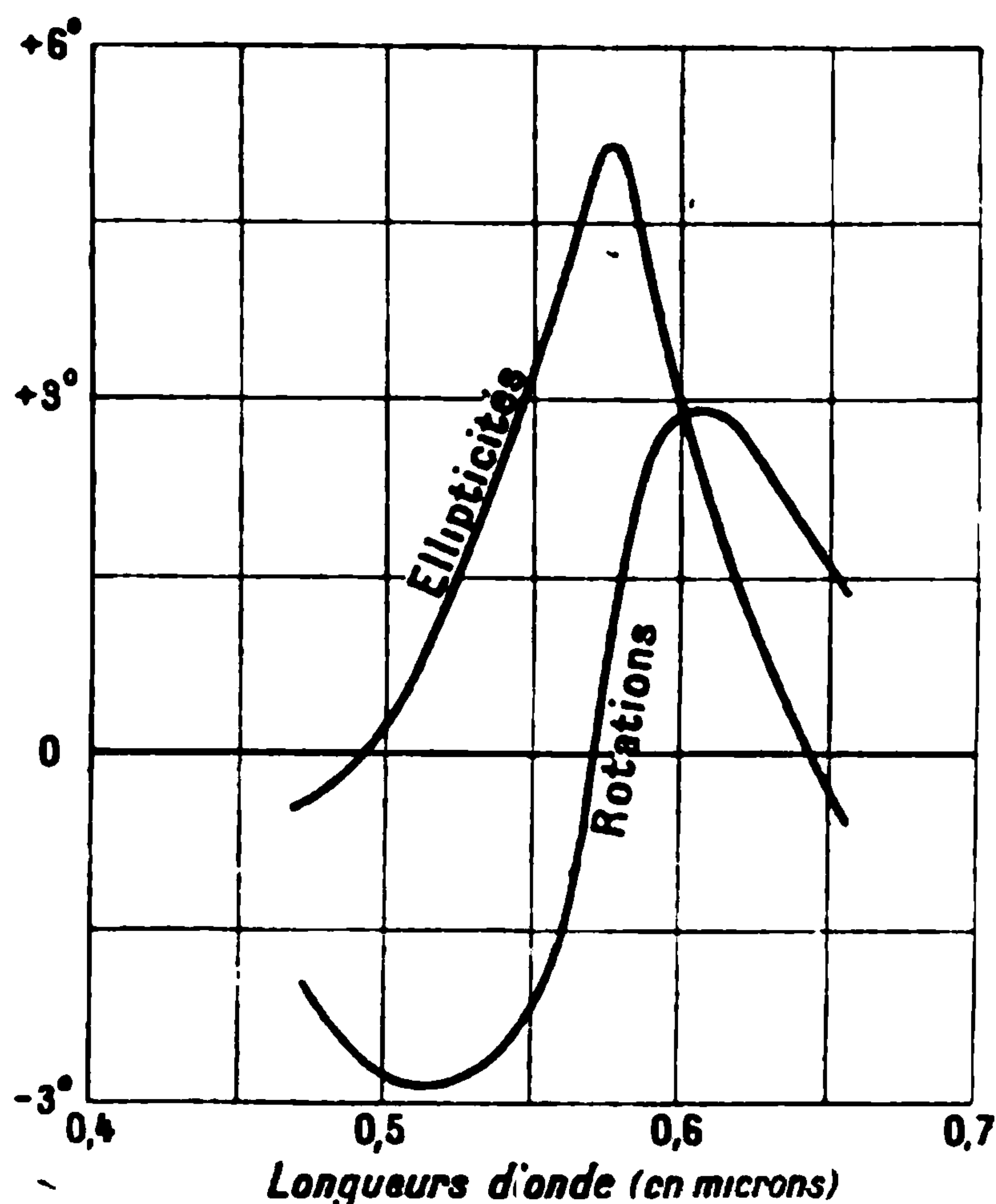


Fig. 1.

tion, montrent quelles sont les relations qui existent entre eux ; on peut les résumer par les deux règles énoncées par Natanson (2) et par moi-même (3) : *du côté rouge de la bande d'absorption, la rotation est de même sens que l'ellipticité, du côté violet elle est de sens inverse; la valeur maxima de l'ellipticité est approximativement égale à la différence entre la rotation maxima et la rotation minima.*

2. *Les conditions d'existence de l'effet Cotton.* — L'activité optique est due au fait que, par suite de la structure dissymétrique de la molécule, certains électrons se trouvent soumis à un système de forces dissymétrique lors du passage de l'onde électromagnétique ; l'absorption sélective est liée à la presque coïncidence des périodes propres des électrons et de la période de la lumière. Une substance quelconque, que ce soit un corps pur ou un mélange, présente des bandes d'absorption pour toutes les longueurs d'onde qui correspondent à la période propre d'une quelconque des catégories d'électrons qu'elle contient ; mais elle ne présente l'effet Cotton pour une de ces bandes que si les électrons qui la produisent sont soumis, dans la molécule à laquelle ils appartiennent, à un système de forces dissymétrique.

(2) L. NATANSON, *Journ. de Phys.*, 1909, t. 8, p. 321.
(3) G. BRUHAT, *Ann. de Phys.*, 1915, t. 3, p. 232.

En particulier, *dans un mélange sans réaction chimique d'un corps actif transparent et d'un corps coloré inactif*, les électrons absorbants appartiennent à une molécule symétrique et ne jouent aucun rôle dans la production de la biréfringence circulaire. *Un tel mélange ne doit pas présenter l'effet Cotton*, et c'est en effet ce qu'a observé Cotton : l'addition d'une substance colorante (fuchsine ou mauvaniline) à une solution de sucre ou de bitartrate de soude ne modifie pas les pouvoirs rotatoires et ne provoque pas l'apparition du dichroïsme.

Il peut même arriver que, tout en appartenant à la molécule active, les électrons dont la résonance produit l'absorption n'y soient pas liés dissymétriquement, et que l'effet Cotton n'existe pas; c'est ce qui se produit sans doute dans certaines molécules complexes, où la partie absorbante et la partie dissymétrique ne sont couplées qu'assez lâchement. On comprend donc quel est l'intérêt pour le chimiste de l'étude de l'effet Cotton : *elle doit certainement lui fournir des renseignements importants pour l'étude de la structure moléculaire des corps absorbants actifs, et en particulier pour la détermination de la nature des liaisons dans les sels complexes.* Cet intérêt n'a d'ailleurs pas échappé aux chimistes qui ont eu à s'occuper de substances actives colorées, et ils ont presque toujours cherché à reconnaître les anomalies de la dispersion rotatoire (4). Mais leurs résultats ont été généralement incomplets, en ce sens qu'ils se sont contentés de l'étude de la dispersion, sans rechercher le dichroïsme circulaire.

3. *Importance de la mesure du dichroïsme circulaire.* — Cette lacune est d'autant plus regrettable qu'il est extrêmement difficile de conclure à l'existence ou à la non-existence de l'effet Cotton d'après les seules mesures de dispersion rotatoire. La rotation pour une certaine radiation dépend en effet de toutes les bandes d'absorption que peut présenter le corps, et en particulier des bandes de l'ultra-violet lointain qui produisent la dispersion normale, suivant la loi de Biot de la proportionnalité à l'inverse du carré de la longueur d'onde. La rotation observée au voisinage d'une région d'absorption est la somme des rotations à dispersion normale produites par les bandes lointaines, et de la rotation due à la bande étudiée ; la première peut fort bien être prépondérante, de sorte que la seconde ne produit que des irrégularités peu marquées de la courbe de dispersion : les accidents que l'on considère généralement comme caractéristiques de l'effet Cotton, c'est-à-dire les maxima, les minima et les changements de signe de la rotation, peuvent ne pas exister, malgré l'existence de l'effet Cotton (5).

(4) Je citerai, entre autres, les travaux de L. Tschugaeff, *Trans. Faraday Soc.*, 1914, t. **10**, p. 70 et de J. Lifschitz, *Zeit. f. phys. Chem*, 1923, t. **105**, p. 27 et 1925, t. **114**, p. 485.

(5) On trouvera une discussion plus complète de ces diverses questions dans le *Traité de Polarimétrie* de G. Bruhat (Editions de la *Revue d'Optique*, 1930, Paris).

Inversement, dans une région de parfaite transparence, où il ne saurait être question d'effet Cotton, des mélanges de deux substances actives, ou des corps présentant deux bandes d'absorption dans l'ultra-violet, peuvent présenter des anomalies de la rotation, maxima ou inversions, dues simplement à la superposition de deux rotations normales de grandeurs différentes. Les exemples les plus connus en sont ceux des solutions aqueuses d'acide tartrique ou des mélanges de pinènes (essences de térébenthine) étudiés dans le spectre visible.

On voit donc que *ni les maxima, ni les changements de signe des rotations ne sont caractéristiques de l'effet Cotton* : la reconnaissance de cet effet par des mesures de rotations exige la construction et la discussion complète de la courbe de dispersion rotatoire. Au contraire, *la seule reconnaissance de l'existence, pour une seule longueur d'onde de la région d'absorption, du dichroïsme circulaire suffit à montrer l'existence d'un effet Cotton dû à la bande étudiée :* cela tient à ce que, comme le montre la courbe de la figure 1, l'ellipticité produite par une bande décroît rapidement dès qu'on s'écarte du centre de cette bande, et est pratiquement nulle en dehors de la bande; au contraire de ce qui se passe pour les rotations, les ellipticités mesurées dans le spectre visible sont indépendantes de l'existence des bandes ultra-violettes.

Ajoutons que la recherche du dichroïsme circulaire peut être faite avec à peu près les mêmes chances de succès pour n'importe quelle radiation de la région d'absorption : la courbe des ellipticités ayant le même aspect que la courbe d'absorption, on obtiendra des valeurs du même ordre de grandeur quelle que soit la radiation choisie, à condition qu'on ait choisi les conditions d'observation (concentration de la solution et longueur du tube) de façon à avoir toujours la même réduction de lumière. J'ai montré que *les conditions les plus favorables sont celles pour lesquelles la substance absorbante transmet la fraction* $\frac{1}{e^2}=\frac{1}{7,4}$ *de la lumière qu'elle reçoit* (6).

4. *Réalisation des mesures de dichroïsme circulaire.* — L'importance des mesures de dichroïsme circulaire n'a certainement pas échappé aux chimistes dont j'ai rappelé tout à l'heure les travaux : s'ils ne les ont pas faites, c'est simplement parce qu'ils n'étaient pas outillés pour les faire. Elles ont en effet exigé jusqu'ici un montage assez compliqué, qui ne pouvait guère être effectué que dans un Laboratoire de Physique. L'un des montages les plus simples est celui que j'ai réalisé en 1914, au cours du travail déjà cité, et dont la figure 2 représente le schéma.

La substance à étudier est placée dans le tube polarimétrique T, derrière le polariseur P éclairé par un faisceau approximativement parallèle de lumière monochromatique ; les radiations transmises sont reçues sur un quart d'onde Q, puis sur un analyseur à pénombre de Lippich A. Le polariseur P et l'analyseur A sont

(6) BRUHAT, *loc. cit.*

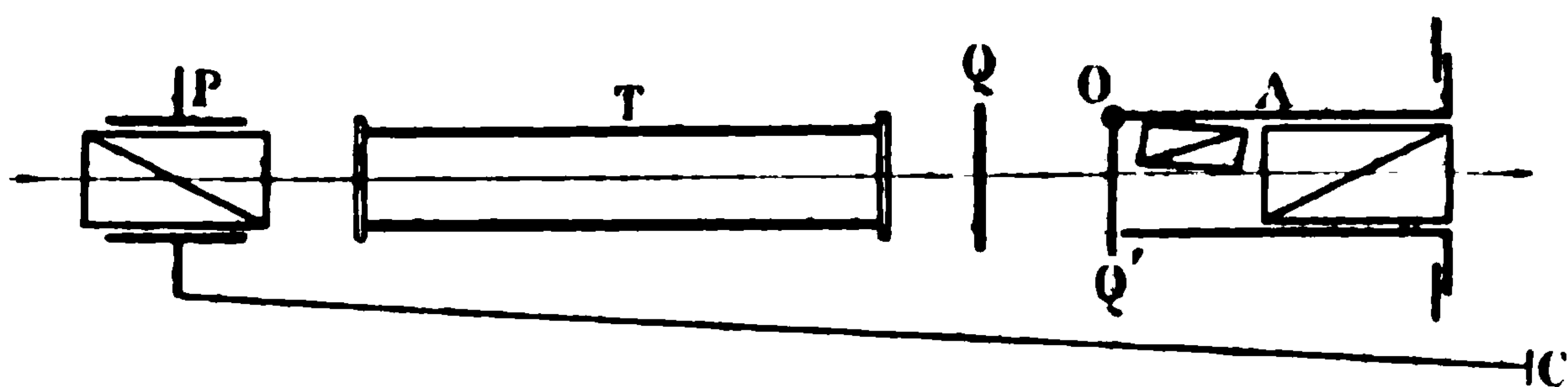


Fig. 2.

montés sur deux cercles divisés, la tige C permet à l'observateur de faire tourner le polariseur sans avoir à se déranger (7) ; le quart d'onde Q est escamotable, c'est-à-dire qu'on peut l'enlever et le remettre en place, exactement à la même position.

Pour prendre le zéro de l'appareil, on enlève le quart d'onde Q et le tube T, et, après avoir réglé l'angle de pénombre à la valeur convenable, on oriente le polariseur de façon à réaliser l'égalité d'éclairement des plages; puis on met en place le quart d'onde Q, et on l'oriente de façon que cette égalité soit maintenue. La vibration rectiligne OP fournie par le polariseur (*fig.* 3 *a*) est alors

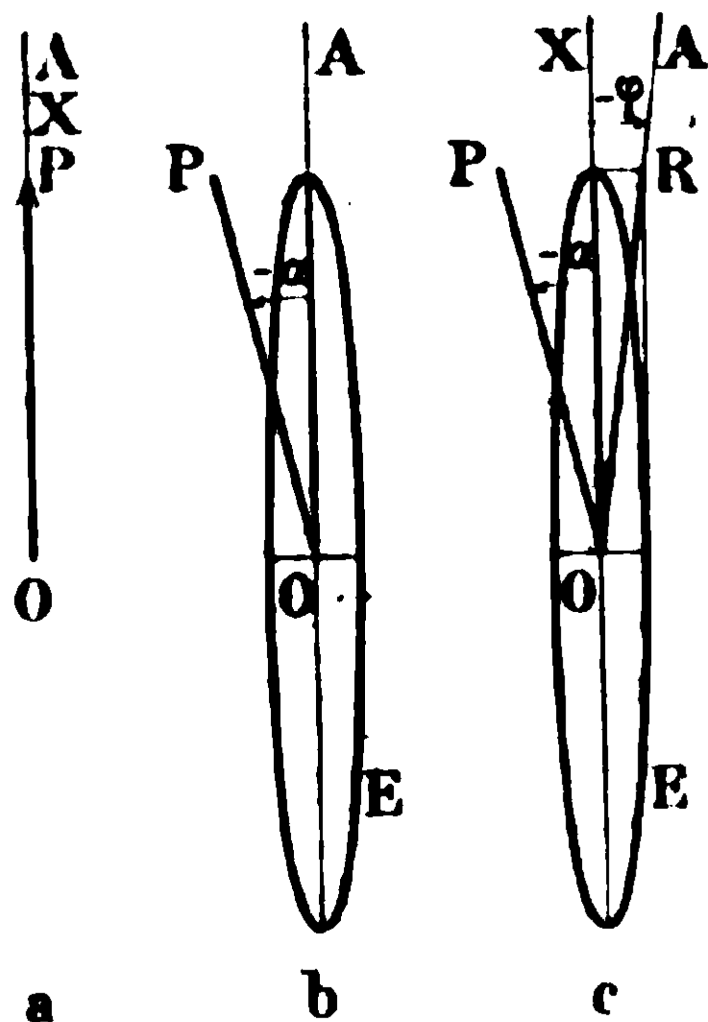


Fig. 3.

parallèle à l'une des lignes neutres OX du quart d'onde, qui la transmet sans déformation, et elle est aussi parallèle à la direction OA de la vibration pointée par l'analyseur A.

On place alors en T la substance à étudier, et on enlève le quart d'onde. La vibration transmise par la substance est une ellipse E, d'ellipticité φ, dont le grand axe fait un angle α avec la vibration pointée par l'analyseur. On ramène les plages à l'égalité d'éclairement, en tournant le polariseur à l'aide de la tige C : on a ainsi fait tourner, sans la déformer, la vibration elliptique E, et on l'a amenée à avoir OA comme grand axe (*fig.* 3 *b*). On a donc tourné le polariseur P d'un angle $-\alpha$, compensant exactement la rotation produite par la substance active, et sa lecture sur le cercle divisé

(7) La lame Q', représentée sur la figure 2, avait été ajoutée à l'appareil pour permettre la réalisation de certains contrôles, qui se sont presque toujours montrés inutiles dans la pratique.

correspondant permet de calculer le pouvoir rotatoire. Cette mesure une fois faite, on remet en place le quart d'onde Q, qui transforme la vibration E en une vibration rectiligne OR, faisant avec OX l'angle $+\varphi$, si OX est l'axe rapide du quart d'onde, et l'angle $-\varphi$, si OX est l'axe lent. On pointe cette vibration en tournant l'analyseur jusqu'à ramener l'égalité d'éclairement des plages (*fig.* 3 *c*) : la lecture de la rotation effectuée donne immédiatement l'angle φ, donc le sens et la grandeur du dichroïsme.

L'infériorité de ce montage sur les appareils généraux d'étude de la lumière elliptique vient de ce que la compensation de la rotation se fait par pointé d'une vibration elliptique, et non pas par pointé d'une vibration rectiligne : la sensibilité du pointé est un peu diminuée (8) ; mais la diminution de sensibilité n'est appréciable que si l'ellipticité atteint une valeur comparable à celle du demi-angle de pénombre. Dans la pratique, la diminution de lumière due à l'absorption par la substauce étudiée oblige toujours à choisir pour l'angle de pénombre des valeurs de plusieurs degrés, et empêche en même temps d'employer une épaisseur très grande de substance et de réaliser des ellipticités dépassant 1 ou 2 degrés. L'infériorité est donc purement théorique, et n'est en fait jamais appréciable ; il est à noter d'ailleurs que la diminution de la sensibilité porte sur la mesure de la rotation, et non pas sur celle de l'ellipticité.

5. *Construction du polarimètre-ellipsomètre.* — L'intérêt du montage que je viens de décrire est surtout qu'il peut être réalisé avec un polarimètre ordinaire, dans lequel, conformément à la tradition, le système qui produit la pénombre est employé comme polariseur. Remarquons d'abord que, à cause de l'isotropie de la substance active, il est indifférent, pour la dernière opération, de tourner l'analyseur à pénombre A (*fig.* 2) seul d'un angle $-\varphi$, ou au contraire de tourner à la fois le polariseur P et le quart d'onde Q d'un angle $+\varphi$: on peut donc, au lieu du montage précédemment décrit, employer celui de la figure 4, où le polariseur P

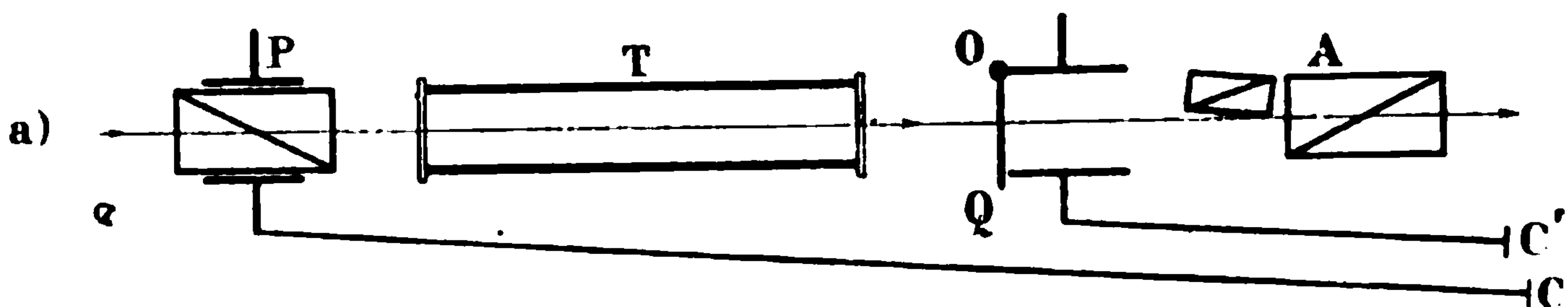


Fig. 4.

et le quart d'onde Q sont portés par deux cercles divisés, qu'on tourne simultanément, tandis que l'analyseur A est fixe. Remarquons ensuite que l'égalité d'éclairement des plages, une fois réalisée, subsiste si la lumière traverse les appareils en sens

(8) On trouvera, dans mon *Traité de Polarimétrie* déjà cité, une discussion complète de la sensibilité et des diverses causes d'erreur pour les différents montages que l'on peut employer.

inverse : les différents organes qu'elle rencontre successivement sont alors précisément ceux d'un polarimètre ordinaire (*fig.* 5), complété par l'addition, immédiatement après le polariseur à pénombre P, du quart d'onde escamotable Q porté par un cercle

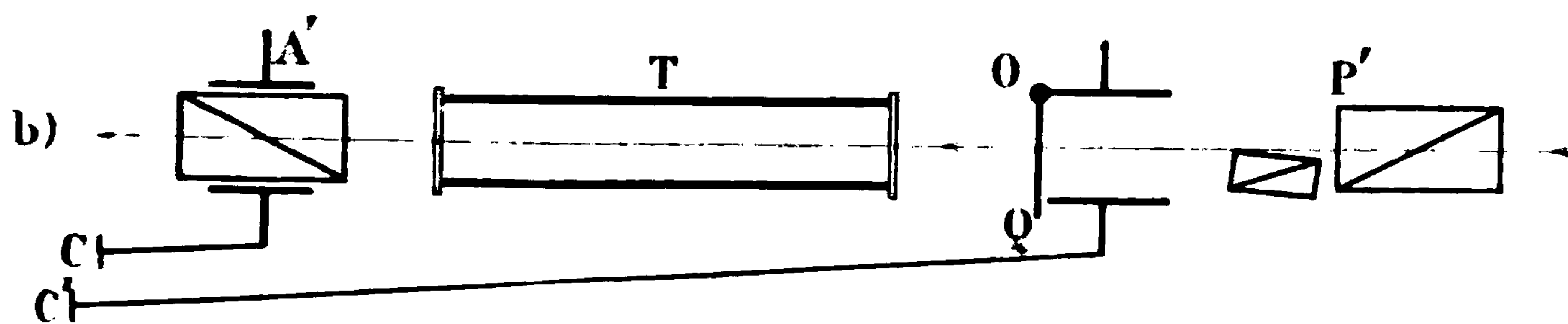


Fig. 5.

divisé. Ainsi, *il est possible de mesurer les dichroïsmes circulaires avec un polarimètre usuel, simplement complété par l'adjonction d'un quart d'onde escamotable après le polariseur.*

C'est cette addition qui a été faite par la maison Jobin et Yvon dans le *polarimètre-ellipsomètre* que représente la figure 6. Le

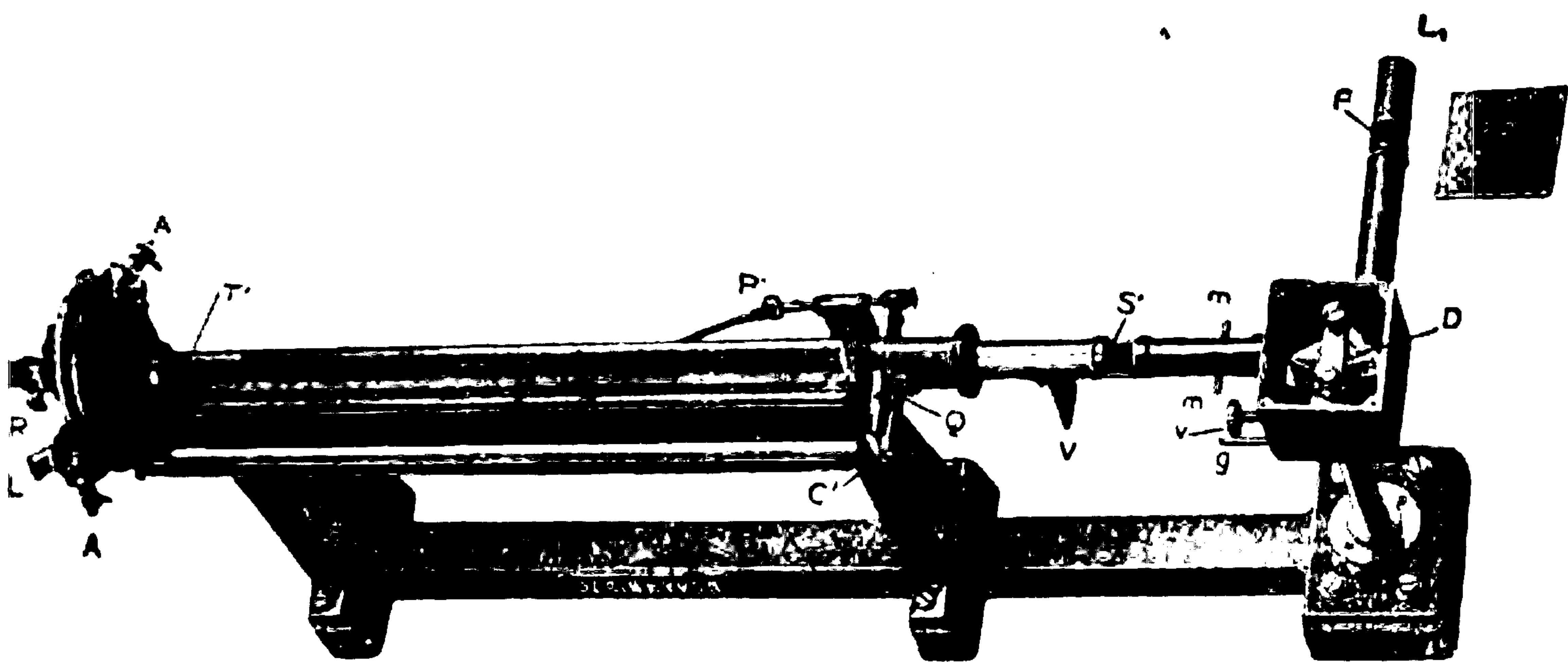


Fig. 6.

polarimètre proprement dit et le monochromateur sont identiques aux appareils des modèles courants de cette maison; on a simplement ajouté après le polariseur le quart d'onde escamotable Q, dont les rotations sont commandées par la tige P et lues, à l'aide d'un vernier, sur le cercle C' : ce cercle a pu être réduit à un secteur d'une trentaine de degrés, car les angles φ à mesurer ne dépassent jamais quelques degrés.

Pour que le quart d'onde puisse être enlevé et remis ensuite exactement dans la même orientation, on l'a collé sur une monture MM (*fig.* 7), qui se déplace dans des glissières GG fixées à l'organe mobile du cercle C'; il est d'ailleurs toujours facile de vérifier qu'il est bien revenu à sa position initiale en reprenant le zéro de l'appareil. On peut ainsi amener en face du diaphragme T_1 du polarimètre, soit le trou T destiné à laisser passer librement le faisceau pour la mesure des rotations, soit l'une des deux lames

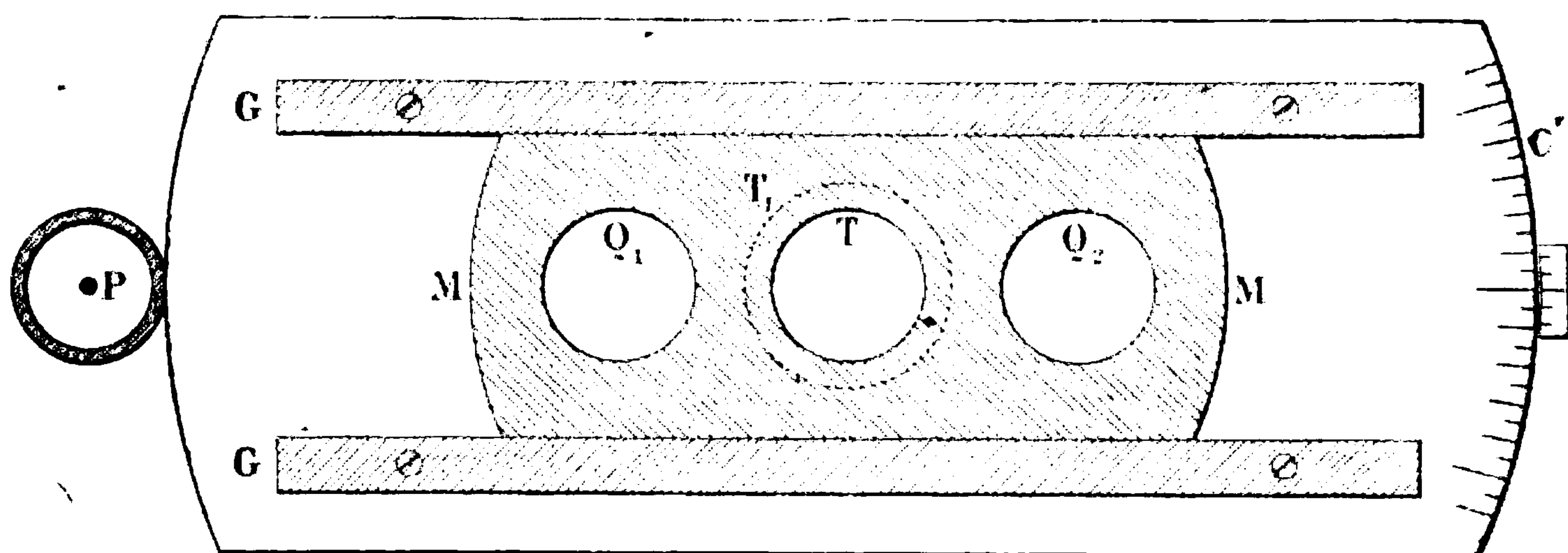


Fig. 7.

de mica Q_1 et Q_2, respectivement quarts d'onde pour les radiations jaunes ou bleues.

On sait en effet qu'une lame biréfringente n'est exactement quart d'onde que pour une longueur d'onde déterminée; pour une autre radiation, au lieu d'introduire entre les deux composantes de la vibration dirigées suivant ses deux lignes neutres une différence de phase exactement égale à $\pi/2$, elle introduit un retard égal à $\pi/2+\varepsilon$. Dans la méthode de mesure que nous avons décrite, et où la rotation est exactement compensée, on montre que l'inexactitude de la lame quart d'onde a pour conséquence que l'ellipticité de la vibration n'est pas égale à la rotation mesurée φ du quart d'onde, mais à $\varphi \cos \varepsilon$: même pour une lame quart d'onde fausse de 15 0/0, la valeur de $\cos \varepsilon$ ne diffère que de 1/40 de l'unité ; les mesures de dichroïsme n'atteignent que rarement cette précision, et la correction, toujours facile à faire d'ailleurs, est presque toujours négligeable.

Il en résulte qu'une lame quart d'onde peut servir dans un intervalle spectral très étendu : une lame exactement quart d'onde pour la radiation du sodium ($\lambda = 589\,m\mu$) peut être utilisée depuis l'extrémité rouge du spectre jusque vers $\lambda = 520\,m\mu$; une lame quart d'onde pour $\lambda = 470\,m\mu$ peut servir de $\lambda = 520\,m\mu$ jusqu'à l'extrémité violette du spectre. Ainsi *tout l'ensemble du spectre peut être étudié avec les deux lames de mica quart d'onde portées par le polarimètre-ellipsomètre.*

6. *Mode d'emploi du polarimètre-ellipsomètre.* — Le mode d'emploi du polarimètre-ellipsomètre est celui que nous avons décrit au paragraphe 4, avec les modifications tenant à l'inversion du sens de propagation de la lumière.

La mise au zéro de l'analyseur s'effectue comme pour un polarimètre ordinaire, après avoir enlevé le quart d'onde; on remet ensuite le quart d'onde en place, et on prend le zéro des ellipticités en rétablissant l'égalité d'éclairement des plages par rotation du cercle C'. Ces opérations doivent naturellement être refaites chaque fois que l'on change la valeur de l'angle de pénombre ; mais, pour une valeur donnée de cet angle, les positions des deux zéros sont pratiquement les mêmes pour toutes les radiations.

Pour étudier une substance, on met en place le tube polarimétrique qui la contient, on enlève le quart d'onde, et on rétablit l'égalité d'éclairement des plages en tournant l'analyseur : l'angle dont il faut tourner est égal à la rotation produite par la substance. *La mesure d'une rotation s'effectue donc exactement de la même façon et avec la même précision qu'avec un polarimètre ordinaire.*

Cette mesure une fois faite, on remet en place le quart d'onde : si la substance est dichroïque, l'égalité d'éclairement est détruite ; on la rétablit en tournant également, dans le même sens, le quart d'onde et l'analyseur. *L'angle dont on a tourné le quart d'onde, et qu'on lit sur le cercle qui le porte, est égal en valeur absolue au dichroïsme.*

La difficulté est de tourner d'angles égaux le quart d'onde et l'analyseur : pour faire cette opération, on tourne d'abord le quart d'onde dans le sens qui noircit la plage la plus éclairée, on tourne ensuite l'analyseur dans le même sens jusqu'à ce que l'éclairement commun des deux plages soit minimum, et l'on parfait l'égalité par rotation du quart d'onde. La compensation de la rotation ainsi obtenue n'est qu'approximative; il n'en résulte aucune erreur si le quart d'onde est exact; dans le cas contraire, il est bon de lire, non seulement la rotation φ du quart d'onde, mais aussi la rotation qu'on a fait subir à l'analyseur à partir du pointé précédent ; si elle n'est pas égale à φ, on la corrige pour lui donner cette valeur, et l'on reprend le pointé par rotation du quart d'onde.

Les axes lents des quarts d'onde ont été disposés par le constructeur dans une position telle, par rapport au secteur divisé auquel est réduit le cercle C', que la différence des lectures faites sur ce cercle avec et sans substance donne directement le dichroïsme en grandeur et en signe : si l'on a tourné le quart d'onde dans le sens qui augmente le nombre lu sur le cercle C', la vibration transmise par la substance est une vibration elliptique droite. Les sens seraient inversés si le quart d'onde était tourné de 90°, de façon à intervertir l'axe lent et l'axe rapide : il est donc prudent, lors de la mise en service de l'appareil, de vérifier que cette interversion ne s'est pas produite, par une erreur du constructeur ou lors d'un démontage postérieur au réglage. Il suffit pour cela de préparer un liquide de dichroïsme droit, et de vérifier qu'il donne bien une lecture positive sur le cercle C'; il est commode d'employer le liquide de Cotton, qu'on obtient de la façon suivante : on mélange deux solutions concentrées et chaudes contenant, l'une 10 gr. de tartrate neutre de potassium, l'autre 0gr,75 de bichromate de potassium et, après quelques heures, on porte un instant à l'ébullition ; le liquide refroidi, étendu à 100 cm³, donne une solution qu'on observe sous une épaisseur de 1 cm. (9). C'est à ce liquide que se rapportent les courbes de la figure 1 ; on voit que, pour la raie $\lambda = 578\ m\mu$ du mercure, il fournit, avec une rotation α très faible, des ellipses droites ($\varphi > 0$) ; on fera la

(9) Si l'on veut opérer avec un tube de 10 ou de 20 cm., il suffit naturellement de diluer 10 ou 20 fois plus.

vérification avec cette radiation, assi bien pour le quart d'onde exact pour le bleu que pour l'autre, puisqu'il ne s'agit que de reconnaître un sens de déplacement et non pas d'effectuer une mesure.

La seule cause d'erreur à craindre dans les mesures est la modification de l'ellipticité de la vibration qui peut être produite par la traversée des glaces qui ferment le tube polarimétrique, car ces glaces présentent presque toujours une certaine biréfringence duc à leur trempe ou à leur compression dans la monture du tube : *il est absolument nécessaire de choisir des glaces aussi peu trempées que possible, et d'éviter de les serrer trop fort.* La maison Jobin et Yvon fournit des obturateurs de flint qui ne présentent qu'une biréfringence de 2 à 3 minutes ; mais les montures à baïonnette usuelles produisent une compression tellement forte et tellement irrégulière que la biréfringence peut atteindre des valeurs de l'ordre du degré : cette ellipticité s'ajoute à celle qui mesure le dichroïsme et fausse d'autant la mesure. Pour éviter cette erreur, il est bon d'employer des tubes polarimétriques à tubulure et à bonnettes vissées, où les glaces sont serrées par l'intermédiaire d'une rondelle de caoutchouc épaisse répartissant régulièrement la pression sur tout leur pourtour. On les monte et on les dispose vides dans l'appareil, après avoir réglé le quart d'onde ; si leur introduction modifie trop l'égalité d'éclairement des plages, on desserre les montures ou on remplace les glaces par d'autres, jusqu'à ce qu'il soit possible de rétablir l'égalité d'éclairement des plages par une rotation du quart d'onde n'excédant pas quelques minutes. C'est la position ainsi obtenue pour le quart d'onde qu'on prend pour zéro des ellipticités, et le dichroïsme est mesuré par la rotation qu'il faut faire subir au quart d'onde lorsqu'on remplit le tube sans le éplacer.

.. *Résumé et conclusion.* — J'ai rappelé, dans les premiers paragraphes de cet article, ce qu'était l'effet Cotton, et quel était l'intérêt de sa mesure pour l'étude chimique des corps actifs colorés. J'ai insisté sur le fait que, *des deux phénomènes — particularités de la courbe de dispersion rotatoire et dichroïsme circulaire — dont l'ensemble constitue l'effet Cotton, le plus facile à reconnaître et à interpréter avec certitude est le dichroïsme circulaire : toute étude de cet effet doit nécessairement comprendre des mesures de dichroïsme circulaire.*

Dans les derniers paragraphes, j'ai décrit un appareil que j'ai fait construire pour la réalisation de ces mesures, et j'ai indiqué en détail son mode d'emploi. Cet appareil ne diffère pas, dans sa forme extérieure et dans son mode d'emploi à la mesure des rotations, des polarimètres d'un usage courant dans tous les laboratoires de Chimie ; l'adjonction d'un organe supplémentaire, ne tenant aucune place sur l'appareil et réglé une fois pour toutes par le constructeur, permet de l'utiliser à la mesure des ellipticités et de *mesurer le dichroïsme avec la même facilité et la même précision que la rotation.*

J'espère que l'appareil ainsi construit sera susceptible de rendre des services aux chimistes et les aidera à résoudre les problèmes que leur pose l'étude de la structure des molécules si complexes qui constituent, tant en Chimie Minérale qu'en Chimie Organique, les corps actifs colorés.

(Laboratoire de Physique de l'Ecole normale supérieure.)

N° 29. — Etude des lois de combustion des poudres colloïdales. 4e note ; par Henri MURAOUR.

(14.2.1930.)

Dans des notes antérieures (voir en particulier *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 1451 (nous avons étudié à partir d'expériences exécutées dans une bombe type Krupp, les lois de combustion des poudres colloïdales. Nous nous proposons de donner aujourd'hui le détail des lectures exécutées sur les tracés, mais auparavant nous croyons nécessaire de résumer les conclusions que nous avons pu formuler à la suite de ces essais.

Opérant sur des poudres possédant des températures d'explosion variant de 2000° à 3700° abs. et d'épaisseurs différentes nous avons montré que, pour toutes ces poudres, la loi qui relie la vitesse de combustion à la pression peut se mettre sous la forme :

$$V = a + b\,P$$

a devenant négligeable à haute pression.

Les poudres utilisées étaient du type sans dissolvant, préparées par étirage d'un mélange de coton-poudre et de nitroglycérine, avec des taux variables de centralite (diéthyldiphénylurée symétrique) sans utilisation d'un solvant volatil. Nous avons ultérieurement vérifié, en opérant dans une bombe type Vieille (pression mesurée avec des crushers, table piston libre Burlot) que la même loi de combustion s'applique aux poudres à la nitrocellulose pure du type poudre B (pour les poudres épaisses de ce type on observe souvent une perturbation ayant certainement pour cause une répartition inégale du solvant résiduel à l'intérieur de la poudre).

Pour expliquer les phénomènes observés nous avons formulé les hypothèses suivantes : la poudre brûle parce que sa surface est portée à la température de décomposition par le choc des molécules gazeuses déjà dégagées. Si cette hypothèse était rigoureusement exacte, la vitesse de combustion devrait être exactement proportionnelle à la pression, le terme *a* ne devrait pas exister et à toute densité de chargement l'aire totale de la courbe pression temps $\int_c pdt$ devrait être constante.

L'expérience montre que si cette constance existe pratiquement pour les fortes densités de chargement (la pression maximum variant de 1000 à 4000 kgr. $\int pdt$ ne varie que d'environ 5 0/0) il n'en est plus de même pour les très faibles densités de charge-

ment, $\int pdt$ étant d'autant plus faible que la pression maximum est elle-même plus basse. En accord avec cette constatation, la courbe pression-temps indique une plus grande vitesse de combustion pour les faibles pressions (1) d'après l'hypothèse formulée ceci signifie que le nombre des chocs moléculaires nécessaires pour décomposer une épaisseur donnée d'une poudre, diminue lorsque la densité de chargement s'abaisse. Il faut donc admettre qu'à l'apport d'énergie par chocs moléculaires vient s'ajouter un apport auxiliaire; Schmitz opérant dans une bombe Krupp avec des poudres à la nitroglycérine du type à l'acétone, avait déjà observé une diminution de $\int pdt$ aux faibles densités de chargement (2), il attribuait cette diminution à une réaction entre les produits gazeux. Cette hypothèse ne nous paraît pas admissible pour les raisons suivantes :

1° Contrairement à ce qu'admettait Schmitz, il est aujourd'hui démontré que la composition des gaz émis est indépendante de la densité de chargement, tout au moins pour les poudres de compositions normales.

2° Nous avons montré que des variations même considérables de la température de la masse contenue dans la bombe n'influencent pas la vitesse de combustion, la poudre étant portée à sa température de décomposition uniquement par les gaz qu'elle émet elle-même et qui sont en contact direct avec sa surface.

Pour expliquer la réduction de $\int pdt$ observés à basse densité de chargement il faudrait donc admettre que la température de la couche gazeuse en contact avec la surface de la poudre est d'autant plus élevée que la densité de chargement est plus faible. Cette hypothèse n'est pas absolument inadmissible. Dans la couche gazeuse en contact avec la poudre, les réactions ne sont peut-être pas terminées ; à faible densité de chargement, l'émission gazeuse étant plus lente, les réactions peuvent être plus complètes, mais d'autre part, à forte densité de chargement, si l'émission est plus rapide, la pression est proportionnellement plus élevée et l'influence de la pression doit se traduire par une élévation de la vitesse de réaction, il y aurait donc compensation. Dailleurs pour expliquer les fortes vitesses de combustion observées dans la zone des basses pressions, il faudrait admettre une très forte variation de température dans la zone de contact, suivant que la poudre brûle sous forte ou sous faible pression. L'hypothèse formulée ne

(1) Remarquons ici que le phénomène observé ne peut s'expliquer par une inflammation progressive de toute la surface de la poudre au début de la combustion, ce début est en effet analogue à une combustion avec surface d'émission *décroissante* et non à une combustion avec surface d'émission croissante.

(2) SCHMITZ a été le premier à montrer qu'aux densités de chargement supérieures à $\Delta = 0,1$ le $\int pdt$ est pratiquement indépendant de la pression maximum (voir la traduction du travail de Schmitz dans le *Mémorial de l'Artillerie Navale* (3), 1915, t. 9, p. 73).

nous paraît donc pas pouvoir expliquer le phénomène observé (3).

Il est plus vraisemblable que l'accélération de la vitesse de combustion sous faible pression a pour cause l'apport d'énergie dû au rayonnement de la masse gazeuse. Cet apport d'énergie par rayonnement doit être indépendant de la pression et proportionnel au temps. son influence doit donc augmenter rapidement à mesure que l'on abaisse la densité de chargement, c'est-à-dire à mesure que la durée de combustion devient plus grande. Si, dans l'hypothèse de la vitesse de combustion rigoureusement proportionnelle à la pression nous représentons par 1 la durée de combustion sous P = 4000 kgr., cette durée de combustion devrait être de 2 à 2000 kgr., de 4 à 4000 kgr., de 8 à 500 kgr., de 16 à 250 kgr., de 32 à 125 kgr. On comprend donc que l'influence du rayonnement ne soit plus négligeable à basse pression. Un apport d'énergie indépendant de P et proportionnel à la durée de combustion expliquerait d'ailleurs fort bien l'allure des courbes pression-temps (remarquons que l'existence d'un apport d'énergie par rayonnement ne serait pas en contradiction avec le fait, démontré par nos expériences, que pour une même pâte étirée sous des épaisseurs différentes, le $\int pdt$ par mm. est une constante, en effet la durée de combustion étant proportionnelle à l'épaisseur l'énergie apportée par rayonnement à une épaisseur de 1 mm. de la poudre reste une constante, quelle que soit l'épaisseur de la poudre).

Pour l'extrême début de la combustion où la vitesse de combustion relative est particulièrement grande, nous avons antérieurement signalé une autre cause d'accélération dont l'influence n'est probablement pas négligeable, c'est l'échauffement superficiel de la poudre pendant la période d'allumage. Considérons une poudre dont l'épaisseur est de 2 mm. et qui, pour une densité de chargement donnée, donne une pression maximum de 2000 kgr. Si nous négligeons l'influence du covolume nous pouvons admettre que pour atteindre la pression de 200 kgr., l'épaisseur brûlée sera de $0^{mm},2$, c'est-à-dire $0^{mm},1$ pour chaque surface d'émission, pour une pression de 100 kgr. l'épaisseur brûlée sera, pour chaque surface d'émission, de $0^{mm},05$. N'est-il pas vraisemblable qu'une épaisseur aussi faible peut s'échauffer notablement par conductibilité pendant la période d'allumage, c'est-à-dire pendant la période où, sous l'influence des gaz de l'amorce, la surface de la poudre s'échauffe jusqu'à atteindre son point d'inflammation. Or tout

(3) Incidemment nous ferons remarquer que dans la masse gazeuse contenue dans la bombe les réactions doivent être à peu près complètes. dans le cas contraire, en effet, des poudres étirées sous des épaisseurs différentes, mais de même composition chimique, ne devraient pas donner une même pression maximum, après correction de l'influence du refroidissement. La durée de combustion étant plus grande pour la poudre épaisse, les réactions dans la masse gazeuse devraient être plus complètes et la pression maximum plus élevée. Nous avons au contraire démontré que la pression maximum, corrigée du refroidissement, est la même pour une pâte donnée, quelle que soit l'épaisseur d'étirage de la poudre.

échauffement de la poudre se traduit comme on sait, par une très forte élévation de la vitesse de combustion. Faute de données numériques sur la conductibilité calorifique des poudres, il est pour le moment impossible de vérifier par le calcul cette hypothèse, mais il nous paraît vraisemblable que cette cause d'accélération de la vitesse de combustion joue un rôle pour les premières fractions de poudre brûlées (4).

En résumé, d'après les hypothèses formulées, l'énergie qui doit être apportée à la poudre pour la décomposer aurait une double origine :

1° Energie apportée par les chocs moléculaires (cet apport d'énergie est proportionnel a la pression).

2° Energie apportée par le rayonnement (cet apport est indépendant de la pression et proportionnel au temps).

Une perturbation pourrait être apportée tout au début de la combustion par suite de l'échauffement des couches superficielles de la poudre pendant la période d'allumage.

L'exactitude de ces hypothèses n'est certainement pas encore démontrée et nous ne les considérons, pour le moment, que comme un instrument de travail, elles sont en tout cas en accord avec les faits observés, c'est-à-dire avec la diminution progressive de $\int pdt$ à mesure que l'on abaisse la densité de chargement le $\int pdt$ pouvant cependant être considéré comme pratiquement constant pour des pressions max. variant de 1000 à 4000 kgr par cm².

Expériences exécutées dans une bombe type Krupp.

Volume de la bombe : 3^l,45.

Pressions mesurées par l'intermédiaire d'un ressort d'acier dont la flexion est amplifiée par une méthode optique.

Nota. — Le signe ? indique une lecture incertaine par suite d'une vibration du tracé.

Expériences exécutées avec la poudre n° 31.

Etirage à 8,8/4,0. Epaisseur, 2,55. Longueur des tubes, 110 mm.

Composition :	CP^2 à 12,18 0/0 N	50,98
	Nitroglycérine	48,38
	Auiline	0,65

(4) Si cette hypothèse est exacte, la fraction perturbée du tracé doit être d'autant plus grande que l'épaisseur de la poudre est plus faible, conclusion en accord avec les résultats des tirs exécutés dans la bombe Krupp, mais ces tirs ayant été exécutés avec des poudres dont le diamètre intérieur n'était pas constant, nous nous proposons de reprendre ces expériences en éliminant cette cause possible de perturbation. Remarquons ici que *pendant la période de combustion* les phénomènes de conductibilité ne peuvent modifier $\int pdt$. L'énergie qui peut être transmise par conductibilité à l'intérieur de la poudre doit en effet être empruntée à l'énergie fournie par les chocs moléculaires de sorte que si la courbe pression-temps peut se trouver ainsi déformée, le $\int pdt$ doit cependant rester constant.

Expérience n° 1. Charge 400 gr. $\Delta = 0,1159$.

Tarage du ressort :

De 0 à 900 kil., flexion, 24,05
De 990 à 1980 — — 23,52

Vitesse du tambour : 10 m. par seconde.
Abscisses : 1 cm. = 1 millième de seconde.

Abscisses en cm......	0	1	2	3	4	5
Ordonnées en mm.....	0	0	0,30	0,61	1,01	1,41
Pressions en kg. cm...	0	0	12,3	25,2	41,6	58,1
Abscisses en cm......	6	7	8	9	10	11
Ordonnées en mm....	2,14	2,72	3,41	4,20	5,16	6,21 (?)
Pressions en kg. cm...	88,2	112	141	173	213	256
Abscisses en cm......	12	13	14	15	16	17
Ordonnées en mm.....	7,52(?)	9,04(?)	10,75	12,57	14,71	17,18
Pressions en kg. cm...	310	373	443	518	607	709
Abscisses en cm......	18	19	20	21	21,5	22
Ordonnées en mm....	20,06	23,42	27,2	31,48	33,53	34,70
Pressions en kg. cm...	827	966	1125	1305	1391	1441
Abscisses en cm......	23	23,5	»	»	»	»
Ordonnées en mm.....	34,75	34,86	»	»	»	»
Pressions en kg. cm...	1443	1417	»	»	»	»

Expériences n° 2. Charge 700 gr. $\Delta = 0,2029$.

Tarage du ressort :

De 0 à 990 kil., flexion, $23^{mm},98$
De 990 à 1980 — — $23^{mm},41$
De 1980 à 2970 — — $23^{mm},37$

Vitesse du tambour : 10 m. par seconde.
Abscisses : 1 cm. = 1 millième de seconde

Abscisses en cm........	1	2	3	4	5	6
Ordonnées en mm......	»	»	0,1	0,4	1,21	2,33
Pressions en kg. cm....	»	»	4,2	16,7	49,9	9,96
Abscisses en cm........	7	8	9	10	11	11,5
Ordonnées en mm......	3,76	5,50	7,77	10,71	14,52	16,95
Pressions en kg. cm....	154	227	320	442	599	699
Abscisses en cm........	12	12,5	13	13,5	14	14,5
Ordonnées en mm......	19,54	22,82	26,37	30,50	35,18	40,58
Pressions en kg. cm....	806	941	1089	1264	1461	1688
Abscisses en cm........	15	15,5	16	16,5	17	18
Ordonnées en mm......	46,76	53,75	61,31	65,60	65,88	66,68
Pressions en kg. cm....	1949	2243	2562	2742	2754	2787

Abscisses en cm........	18,5	19	»	»	»	»
Ordonnées en mm......	66,70	66,70	»	»	»	»
Pressions en kg. cm....	2788	2788	»	»	»	»

Expériences exécutées avec la poudre n° 32.

Etirage à 8,8/4,0. Epaisseur, 2,45. Longueur des tubes, 110 mm.

Composition :	CP à 11,8 0/0 N	67,40
	Nitroglycérine..............	25,88
	Centralite (éthyle)..........	5,25
	Diphénylamine.............	0,75
	Humidité (1)...............	0,72
		100,00

Expérience n° 1. Charge 400 gr. $\Delta = 0,1159$

Tarage du ressort :

De 0 à 990 kil., flexion, 24mm,10
De 690 à 1980 — — 23mm,3i

Vitesse du tambour : 10 m. à la seconde
Abscisses : 1 cm. = 1 millième de seconde.

Abscisses en cm........	1	2	3	4	5	6
Ordonnées en mm......	0,17	0,20	0,25	0,34	0,46	0,53
Pressions en kg. cm....	7	8,25	10,3	14	19	21,9
Abscisses en cm........	7	8	9	10	11	12
Ordonnées en mm......	0,74	0,91	1,22	1,50	1,76	2,00
Pressions en kg. cm....	30,5	37,5	50,3	61,9	72,5	82,5
Abscisses en cm........	13	14	15	16	17	18
Ordonnées en mm......	2,32	2,63	2,96	3,30	3,62	3,96
Pressions en kg. cm....	95,7	108,5	122	136	149	163
Abscisses en cm........	19	20	21	22	23	24
Ordonnées en mm......	4,32	4,68	5,04	5,48	5,86	6,34
Pressions en kg. cm....	178	193	207	226	242	261
Abscisses en cm........	25	26	27	28	29	30
Ordonnées en cm.......	6,84	7,28	7,85	8,57	9,15	9,73
Pressions en kg. cm....	282	300	324	353	377	401
Abscisses en cm........	31	32	33	34	31	36
Ordonnées en mm......	10,41	11,0	11,72	12,47	13,35	14,11
Pressions en kg. cm....	429	454	483	514	551	582
Abscisses en cm........	37	38	39	40	41	42
Ordonnées en mm......	15,07	16,0	17,03	18,07	19,24	20,40
Pressions en kg. cm....	622	660	702	745	794	841

(1) La poudre possédait très probablement au moment du tir une humidité notablement plus forte.

Abscisses en cm........	43	44	45	46	47	48
Ordonnées en mm......	21,72	23,03	24,45	26,0	27,60	28,98
Pressions en kg. cm ...	896	950	1008	1073	1142	1199

Abscisses en cm...... ..	49	49,5	50	51	52	»
Ordonnées en mm......	29,77	30,00	30,04	30,13	30,20	»
Pressions en kg. cm....	1233	1243	1244	1248	1251	»

Expérience n° 2. Charge 700 gr. — $\Delta = 0{,}2029$

Tarage du ressort :

De 0 à 990 kil., flexion, 24mm,04
De 900 à 1980 — — 23mm,38
De 1910 à 2970 — — 23mm,46

Vitesse du tambour : 10 m. par seconde
Abscisses : 1 cm. = 1 millième de seconde

Abscisses en cm........	1	2	3	4	5	6
Ordonnées en mm......	»	0,32	0,48	0,78	1,15	1,83
Pressions en kg. cm....	»	13,20	19,80	32,17	47,44	75,48

Abscisses en cm........	7	8	9	10	11	12
Ordonnées en mm......	2,54	3,26	4,00	4,82	5,62	6,55
Pressions en kg. cm....	104,7	134,5	165	206	239	270

Abscisses en cm........	13	14	15	16	17	18
Ordonnées en mm......	7,48	8,53	9,60	10,90	12,33(?)	13,91
Pressions en kg. cm....	308	352	396	450	509	574

Abscisses en cm........	19	20	21	22	23	24
Ordonnées en mm......	15,74	17,82	20,02	22,65	25,58	28,76
Pressions en kg. cm....	649	735	826	934	1054	1190

Abscisses en cm........	25	26	27	28	29	29,5
Ordonnées en mm......	32,52	36,83	41,62	47,15	58,62	56,45
Pressions en kg. cm....	1349	1530	1732	1965	2238	2357

Abscisses en cm........	30	31	32	33	»	»
Ordonnées en mm......	58,01	58,60	58,65	58,65	»	»
Pressions en kg. cm....	2422	2447	2449	2449	»	»

Expérience exécutées avec la poudre n° 33.

Etirage à 8,8/4,0. Epaisseur, 2,45. Longueur des tubes, 110 mm.

Composition indiquée : CP à 11,7 0/0 N........ 60 0/0
Nitroglycérine......... 25
Ethylcentralite 15

Expérience n° 1. Charge 400 gr. — Δ = 0,1159

Tarage du ressort :

De 0 à 990 kil., flexion, 24mm,02

Vitesse du tambour : 10 m. à la seconde
Abscisses : 1 cm. = 1 millième de seconde

Abscisses en cm........	1	2	3	4	5	6
Ordonnées en mm......	0,3	0,32	0,34	0,35	0,48	0,54
Pressions en kg. cm....	12,4	13,2	14,0	14,4	19,8	22,2
Abscisses en cm........	7	8	9	10	11	12
Ordonnées en mm......	0,56	0,62	0,66	0,73	0,82	0,93
Pressions en kg. cm....	23,1	25,5	27,2	30,11	33,8	38,4
Abscisses en cm........	13	14	15	16	17	18
Ordonnées en mm......	1,04	1,18	1,32	1,47	1,56	1,70
Pressions en kg. cm....	42,4	48,6	54,4	60,5	64,3	70,0
Abscisses en cm........	19	20	21	22	23	24
Ordonnées en mm......	1,88	2,05	2,18	2,30	2,47	2,90
Pressions en kg. cm....	74,5	84,6	90,0	95	102	120
Abscisses en cm........	25	26	27	28	29	30
Ordonnées en mm......	3,07	3,25	3,42	3,64	3,85	4,04
Pressions en kg. cm....	126	134	140	150	159	167
Abscisses en cm........	31	32	33	34	35	36
Ordonnées en mm......	4,31	4,53	4,72	4,94	5,16	5,36
Pressions en kg.cm.....	178	187	195	204	213	221
Abscisses en cm........	37	38	39	40	41	42
Ordonnées en mm......	5,51	5,75	5,98	6,18	6,38	6,60
Pressions en kg.cm.....	227	237	246	255	263	272
Abscisses en cm........	43	44	45	46	47	48
Ordonnées en mm......	6,82	6,99	7,20	7,40	7,68	7,91
Pressions en cm........	281	288	297	305	317	326
Abscisses en cm........	49	50	51	52	53	54
Ordonnées en mm......	8,17	8,58	8,86	9,13	9,42	9,67
Pressions en kg.cm.....	337	351	366	376	388	398
Abscisses en cm........	55	56	57	58	59	60
Ordonnées en mm......	10,00	10,26	10,56	10,85	11,25	11,58
Pressions en kg.cm.....	412	423	435	447	464	478
Abscisses en cm........	61	62	63	64	65	66
Ordonnées en mm......	11,87	12,19	12,57	12,91	13,30	13,71
Pressions en kg.cm.....	489	502	518	532	549	565
Abscisses en cm........	67	68	69	70	71	72
Ordonnées en mm......	14,08	14,50	14,92	15,34	15,78	16,23
Pressions en kg.cm.....	580	598	615	632	650	670

Abscisses en cm........	73	74	75	76	77	78
Ordonnées en mm......	16,61	17,26	17,73	18,27	18,84	19,37
Pressions en kg.cm.....	685	711	731	753	776	799

Abscisses en cm........	79	80	81	82	83
Ordonnées en mm......	19,90	20,52	21,40	?	22,33(?)
Pressions en kg.cm.....	821	846	882	?	921

Abscisses en cm........	84	85	86	87	88
Ordonnées en mm......	22,90(?)	23,41(?)	23,86	24,64	24,64
Pressions en kg.cm.....	945	966	983	1015	1015

Expérience n° 2. Charge 700 gr. — Δ = 0,2029

Tarage du ressort :

De 0 à 990 kil., flexion 23^{mm},96
De 990 à 1980 kil., flexion 23^{mm},49

Vitesse du tambour : 10 m. à la seconde
Abscisses : 1 cm. = 1 millième de seconde

Abscisses en cm........	1	2	3	4	5	6	7
Ordonnées en mm......	»	0,18	0,27	0,36	0,42	0,48	0,56
Pressions en kg. cm....	»	7,44	11,2	14,9	17,3	19,8	23,1

Abscisses en cm........	8	9	10	11	12	13
Ordonnées en mm......	0,63	0,70	0,90	1,13	1,37	1,76
Pressions en kg. cm....	26,0	28,9	37,2	46,7	56,6	72,7

Abscisses en cm........	14	15	16	17	18	19
Ordonnées en mm......	2,14	2,48	2,93	3,35	3,80	4,25
Pressions en kg. cm....	88,4	102	121	138	157	176

Abscisses en cm........	20	21	22	23	24	25
Ordonnées en mm......	4,72	5,26	5,72	6,17	6,65	7,06
Pressions en kg. cm....	195	217	236	255	275	292

Abscisses en cm........	26	27	28	29	30	31
Ordonnées en mm......	7,57	8,10	8,57	9,13	9,67	10,28
Pressions en kg. cm....	313	335	354	377	400	425

Abscisses en cm........	32	33	34	35	36	37
Ordonnées en mm......	10,85	11,45	12,12	12,82	13,54	14,27
Pressions en kg. cm....	448	473	501	518	559	590

Abscisses en cm........	38	39	40	41	42	43
Ordonnées en mm......	15,11	15,96	16,96	17,91	18,92	19,98
Pressions en kg. cm....	624	659	699	740	782	826

Abscisses en cm........	44	45	46	47	48	49
Ordonnées en cm......	21,12	22,21	23,50	24,92	26,44	27,95
Pressions en kg. cm....	873	918	971	1030	1093	1155

Abscisses en cm........	50	51	52	53	54	55
Ordonnées en cm.......	29,78	31,55	33,50	35,65	37,90	40,35
Pressions en kg. cm....	1234	1308	1390	1480	1580	1684

Abscisses en cm........	56	57	58	59	60	61
Ordonnées en mm......	43,0	45,45	46,98	47,28(?)	47,68	47,68
Pressions en kg. cm....	1798	1897	1960	1973	1990	1990

Expérience exécutée avec la poudre n° 63.

Etirage, 8,6/4,6. Epaisseur, 2 mm. Longueur des tubes, 110 mm.

Composition indiquée : Nitrocellulose....... 67,5
Nitroglycérine...... 27,5
Centralite.......... 5
Diphénylamine..... 0,5

Charge 700 gr. $\Delta = 0,2029$.

Tarage du ressort :

	1er tarage	2e tarage
De 0 à 990 kil., flexion....	23,39	23,45
990 à 1980 — —	23,37	23,29
1980 à 2970 — —	23,17	23,34

Vitesse du tambour : 10 m. à la seconde.
Abscisses : 1 cm. 1 millième de seconde.

Abscisses en cm........	0	1	2	3	4	5
Ordonnées en mm......	0	0,18	0,77	1,73	2,66	3,69
Pressions en kg. cm....	0	7,42	31,76	71,33	109,7	152
Abscisses en cm........	6	7	8	9	10	11
Ordonnées en mm......	4,86	6,01	7,41	8,74	10,51	12,48
Pressions en kg. cm....	200	248	306	360	433	515
Abscisses en cm........	12	13	14	15	16	17
Ordonnées en mm......	14,87	17,63	20,87	24,44	28,73	33,87
Pressions en kg. cm....	613	727	861	1008	1189	1406
Abscisses en cm........	18	19	19,5	20	20,5	21
Ordonnées en mm......	40,06	48,00	52,81	56,80	59,24	60,07
Pressions en kg. cm....	1666	2025	2204	2372	2474	2509
Abscisses en cm........	21,5	22	23	»	»	»
Ordonnées en mm......	60,22	60,24	60,24	»	»	»
Pressions en kg. cm....	2515	2518	2518	»	»	»

Expérience exécutée avec la poudre n° 64.

Etirage, 4,9/2,9. Epaisseur, 1 mm. Longueur des tubes, 110 mm.

Composition indiquée : Nitrocellulose....... 67,5
Nitroglycérine...... 27,5
Centralite.......... 5
Diphénylamine...... 0,5

Charge 700 gr. $\Delta = 0,2029$.

Tarage du ressort :

	1er tarage	2e tarage
De 0 à 990 kil., flexion....	23,02	23,42
990 à 1980 — —	22,97	23,07
1980 à 2970 — —	23,67	23,24

Vitesse du tambour : 10 m. à la seconde
Abscisses : 1 cm. : 1 millième de seconde.

Abscisses en cm........	0	1	2	3	4	5
Ordonnées en mm......	0	2,47(?)	6,22(?)	9,56(?)	14,17	20,50
Pressions en kg. cm....	0	106,4	262	403	597	864
Abscisses en cm........	6	6,5	7	7,5	8	8,5
Ordonnées en mm......	28,42	33,83	40,42	47,58	56,27	59,63
Pressions en kg. cm....	1204	1437	1719	2027	2400	2540
Abscisses en cm........	9	9,5	10	11	»	»
Ordonnées en mm......	60,26	60,60(?)	60,60	60,60	»	»
Pressions en kg. cm....	2566	2581	2581	2581	»	»

Expériences exécutées avec la poudre n° 62.

Nota. — Ces deux expériences n'ont pas été exécutées dans la même bombe que les expériences précédentes.

Etirage, 15,0/6,86. Epaisseur mesurée, 4^{mm},23. Longueur, 500 mm.

Composition indiquées : Nitrocellulose 66
Nitroglycérine 27
Centralite 5
Diphénylamine 2

1re expérience.

Charge 696 gr. $\Delta = 0{,}2014$.

Tarage du ressort :

De 0 à 1000 kil., flexion......... 25,45
1000 à 2000 — — 25,65
2000 à 3000 — — 25,60
3000 à 4000 — — 25,85

Adopté 25,5 pour 1000 kg.

Vitesse du tambour : 10 m. à la seconde
Abscisses : 1 cm. = 1 millième de seconde

Abscisses en cm........	1	2	3	4	5	6
Ordonnées en mm......	0,75	0,85	1,00	1,25	1,75	1,85
Pressions en kg. cm....	29	33	49	49	69	73
Abscisses en cm........	7	8	9	10	11	12
Ordonnées en mm......	2,40	2,70	3,00	3,40	3,80	4,30
Pressions en kg. cm....	94	106	117	133	149	169
Abscisses en cm........	13	14	15	16	17	18
Ordonnées en mm......	4,75	5,30	5,75	6,25	6,80	7,40
Pressions en kg. cm....	186	208	226	245	267	290

Abscisses en cm........	19	20	21	22	23	24
Ordonnées en mm......	8,00	8,75	9,40	10.20	10,80	11,80
Pressions en kg. cm....	314	343	369	400	424	462
Abscisses en cm........	25	26	27	28	29	30
Ordonnées en mm......	12,60	13,60	14,75	15,70	16,80	18,10
Pressions en kg. cm....	494	534	578	615	659	710
Abscisses en cm........	31	32	33	34	35	36
Ordonnées en mm......	19,25	20,75	22,25	23,80	25,70	27,60
Pressions en kg. cm....	755	814	873	933	1008	1080
Abscisses en cm........	37	38	39	40	41	42
Ordonnées en mm......	29,50	31,85	34,25	36,75	39,60	42,75
Pressions en kg. cm....	1157	1249	1341	1440	1554	1675
Abscisses en cm........	43	44	45	46	47	48
Ordonnées en mm......	45,90	49,50	53,30	57,50	60,75	61,75
Pressions en kg. cm....	1800	1943	2090	2256	2382	2420

2e expérience.

Charge 1010 gr. Δ = 0,2925

Tarage du ressort :

De 0 à 1000 kil., flexion, 25,1
De 1000 à 2000 — — 25,1
De 2000 à 3000 — — 25,2
De 3000 à 4000 — 25,3

Adopté, 25,2 pour 1000 kgr.

Vitesse du tambour : 10 m. par seconde
Abscisses : 1 cm. = 1 millième de seconde

Abscisses en cm........	1	2	3	4	5	6
Ordonnées en mm......	0,52	1	1,50	2,25	2,80	3,5
Pressions en kg. cm....	21	40	60	89	111	139
Abscisses en cm........	7	8	9	10	11	12
Ordonnées en mm......	4,5	5,5	6,5	7,5	8,25	9,30
Pressions en kg. cm....	179	218	258	298	327	369
Abscisses en cm........	13	14	15	16	17	18
Ordonnées en mm......	10,30	11,75	13,0	14,50	16,25	18,25
Pressions en kg. cm....	409	466	515	575	645	725
Abscisses en cm........	19	20	21	22	23	24
Ordonnées en mm......	20,25	22,70	25,25	28,20	31,50	35,25
Pressions en kg. cm....	804	901	1002	1120	1250	1400
Abscisses en cm........	25	26	27	28	29	30
Ordonnées en mm......	39,25	43,75	49,00	55,25	61,80	69,40
Pressions en kg. cm....	1560	1738	1945	2193	2453	2754

Abscisses en cm........	31	32	33	34	»	»
Ordonnées en mm......	78,25	88,75	97,50	100,0	Max.	»
Pressions en kg. cm....	3105	3520	3870	3970	4020 k.	»

Observations ajoutées à la correction. — Depuis la rédaction de cette note nous avons continué l'étude de la variation de $\int pdt$ avec la densité de chargement. Les expériences ont montré que l'inverse de $\int pdt$ (ou plutôt de k^1) est une fonction linéaire de l'inverse de la pression maximum. (Voir note de MM. Muraour et Aunis, présentée à l'Académie des Sciences le 24 février 1930.)

Nous continuons l'étude en vue de rechercher si la réduction d'aire observée est bien réellement due à un apport d'énergie par rayonnement. Il est possible en effet que la température dans la couche gazeuse de transition soit assez basse, par suite de réactions incomplètes, pour que l'apport d'énergie par rayonnement soit négligeable. La réduction d'aire observée aurait alors une autre cause. Elle pourrait être due, par exemple, au fait que toutes les molécules de la poudre n'ont pas, pendant l'échauffement, la même température, mais que l'énergie se répartit entre les molécules suivant une loi statistique analogue à celle de Maxwell. Il en résulte que, si nous considérons un nombre donné de molécules, certaines de ces molécules se décomposeront avant que la totalité des molécules ait reçu l'énergie d'activation. Or ces molécules privilégiées peuvent, en se décomposant, entraîner la décomposition des molécules voisines, par un mécanisme de réaction par chaîne.

La vitesse exponentielle de décomposition observée dans le chauffage lent d'un explosif, au bain d'huile par exemple, s'explique ainsi tout naturellement. Dans la détonation au contraire, l'ensemble des molécules reçoit presque instantanément, au passage de l'onde de choc, l'énergie d'activation et la répartition statistique ne joue dans ce cas aucun rôle. Dans la combustion sous pression à la bombe on se trouve dans un cas intermédiaire, l'influence de la répartition statistique n'est peut-être pas négligeable, particulièrement pour les combustions lentes sous faible pression et cette influence pourrait expliquer l'augmentation de vivacité observée aux faibles densités de chargement.

N° 30. — Action du gaz ammoniac sur l'anhydride phosphorique; par MM. A. SANFOURCHE, A. HERNETTE et M. FAU.

(3.2.1930.)

Par l'action du gaz ammoniac sur l'anhydride phosphorique, suivie de dissolution dans l'eau, Schiff (1) pensait avoir obtenu l'acide phosphamique $PO.NH^2.OH$; d'après Glasdstone (2), cette

(1) SCHIFF, *Lieb. Ann.*, 1857, t. **103**, p. 168.
(2) GLADSTONE, *Journ. chem. Soc.*, 1864, t. **17**, p. 290.

réaction donne naissance à l'acide diamidopyrophosphorique $P^2O^3(NH^2)^2(OH)^2$. Pour Mente (3), Schiff n'a formé ainsi que des mélanges très variables de méta et de pyrophosphates avec des imidodiphosphates; en faisant réagir le gaz ammoniac sur l'anhydride répandu sur les parois d'un grand ballon refroidi, il estime avoir obtenu à l'état pur le sel ammoniacal de l'acide imidopyrophosphorique $P^2O^3(NH)(OH)^2$.

Par la suite, Baker (4), spécialiste des observations sur les réactions en milieu rigoureusement sec, a repris cette étude. Il ne constata pas d'action sensible. Gutmann (5) n'arriva pas au même résultat, ce que Baker (6) expliqua par la présence possible d'acide métaphosphorique dans l'anhydride phosphorique. Tramm (7) obtint des résultats différents suivant que le gaz ammoniac est séché plus ou moins parfaitement. Robertson, Fox et Hiscoks (8) n'observèrent qu'une action très faible. Enfin, Harris et Wooster (9), qui ont repris récemment le même sujet en s'astreignant aux plus grandes précautions quant à la siccité du gaz ammoniac et à la pureté de l'anhydride phosphorique, ont constaté une absorption appréciable et rapide, à laquelle succède une action plus lente; ils attribuent cet effet à la formation d'un film protecteur, mais n'ont pas étudié le produit de la réaction.

C'est au contraire à ce dernier point que nous nous sommes particulièrement attachés, ne cherchant pas, pour la raison qui sera exposée plus loin, à opérer sur des substances rigoureusement sèches, mais plutôt à réaliser une réaction complète aboutissant à un produit homogène.

Nous avons observé tout d'abord que cela est difficile lorsque l'anhydride phosphorique se présente sous une certaine épaisseur. Sous l'action du gaz ammoniac pur, il s'échauffe, jaunit, et se transforme en une masse vitrifiée hétérogène. Le résultat est plus satisfaisant si l'on dilue le gaz ammoniac de son volume d'air sec; la réaction est ainsi modérée, et la température ne s'élève que de quelques degrés; au bout de 4 heures la quantité fixée, quoique faible, suffit pour exercer l'effet de film signalé par Harris et Wooster. A ce moment, si le gaz ammoniac est envoyé à l'état pur, son effet est extrêmement ralenti, et le poids de l'anhydride continue à progresser de plus en plus lentement; au bout de 200 h. toute réaction paraît arrêtée; la nacelle est laissée 3 jours dans un dessiccateur à chlorure de calcium. Elle accuse les augmentations de poids suivantes :

Après action de NH^3 à 50 0/0 pendant 4 heures	= 6,1 0 0
— — NH^3 pur — 200 heures	= 55,3
Sortie du dessiccateur..............................	= 52,5

(3) Ad. Mente, *Lieb. Ann.*, 1888, t. **248**, p. 245.
(4) H. B. Baker, *Journ. chem. Soc.*, 1894, t. **65**, p. 611.
(5) Guttmann, *Ann.*, 1898, t. **299**, p. 273.
(6) H. B. Baker, *Journ. chem. Soc.*, 1898, t. **73**, p. 422.
(7) H. Tramm, *Zeit. physik. Ch.*, 1923. t. **105**, p. 356.
(8) Robertson, Fox et Hiscoks, *Proc. Roy. Soc. London*, 1928, t. **120**, p. 157.
(9) Harris et Wooster, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 2121.

Le produit formé a une réaction alcaline au méthylorange, acide à la phénolphtaléine ; il contient :

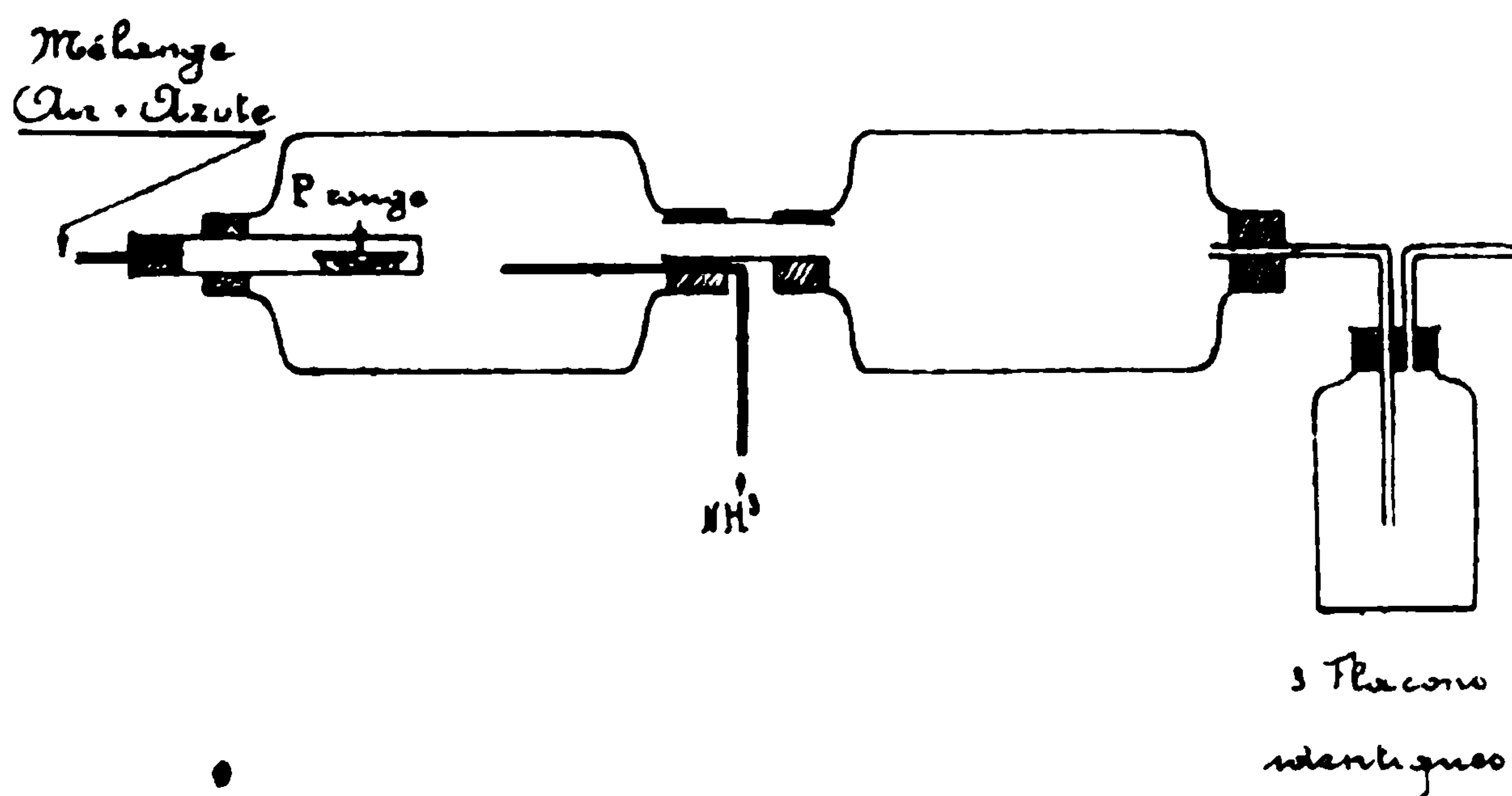
Phosphore.................	= 28,70 0/0
Azote total.................	= 21,90
Azote ammoniacal..........	= 16,20

Dans un deuxième mode opératoire nous avons fait agir le gaz ammoniac sec sur l'anhydride phosphorique maintenu en suspension dans un liquide inerte ; celui qui nous a paru convenir le mieux est le tétrachlorure de carbone. L'action est lente, on la suit en prélevant de temps à autre une petite quantité de substance et y dosant l'azote : après 14 h. 30, la composition est la suivante :

Phosphore.................	28,40 0/0
Azote total.................	= 17,70
Azote ammoniacal..........	= 13,85

Enfin une troisième méthode consiste à faire agir le gaz ammoniac sur l'anhydride phosphorique au moment de sa formation par combustion du phosphore : il se présente ainsi sous forme de fumée offrant le maximum de ténuité et de division, et la réaction peut être menée assez rapidement, fournissant un produit homogène. Il est assez délicat de régler la combustion du phosphore de manière à éviter sa volatilisation et la formation de sous-oxydes ; nous y sommes parvenus de la façon suivante :

Le phosphore rouge est lavé par une solution de soude faible, pour enlever les acides phosphoreux et phosphorique qui peuvent le souiller, puis séché à 130° dans un courant d'azote, afin d'éviter son oxydation. L'appareil, représenté schématiquement ci-dessous,



comprend une chambre de combustion constituée par un tube en silice contenant la nacelle à phosphore ; ce tube est engagé dans un cylindre de verre d'une dizaine de litres, par l'autre extrémité duquel pénètre le tube abducteur de gaz ammoniac, débouchant à la sortie de la chambre de combustion. A la suite, se trouve un

second cylindre où se fait la majeure partie de la condensation : elle se continue dans trois flacons de 1 litre ; enfin un barboteur à acide sulfurique retient l'excès d'ammoniac. La combustion du phosphore doit rester modérée pour éviter sa volatilisation ; on y parvient d'abord en réduisant la charge de la nacelle, qui n'excède pas 5 grammes pour chaque période de 1 heure ; ensuite en diluant l'air au moyen d'une proportion convenable d'azote. Faute de cette précaution, le produit de la réaction est coloré en jaune et spontanément inflammable lorsqu'en le retirant de l'appareil il subit le contact de l'air; c'est l'indice de la présence de phosphore très divisé, ou de sous-oxydes.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une combustion de 5 grammes de phosphore, pour un débit de 27 litres 5 d'air mélangé de 15 litres d'azote, plus 12 litres de gaz ammoniac ; ce dernier se trouve ainsi en excès, comme nous le verrons.

C'est au cours de ces opérations que nous avons constaté l'impossibilité d'utiliser de l'air rigoureusement sec : dans ce cas, en effet, et même sans que la siccité soit absolue, la combustion du phosphore est extrêmement pénible ; il s'allume difficilement, brûle irrégulièrement et s'éteint souvent. De plus, la combinaison avec l'ammoniaque ne paraît s'opérer que d'une façon très incomplète. Le produit que l'on peut recueillir sur les parois est en quantité très faible.

La dose d'humidité dans l'air allant en croissant, la quantité de produit formé croît également ; ainsi, dans quatre essais, nous avons fait varier cette dose comme suit :

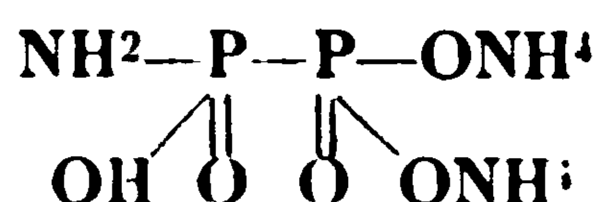
1° Air fourni par une conduite d'air comprimé et pris tel quel. humidité $= 0^{gr},0028$ par litre. Produit obtenu $= 1^{gr},65$.

2° Air barbotant dans l'acide sulfurique 60° B. Humidité $= 0^{gr},0014$ par litre. Produit obtenu $= 0^{gr},58$.

3° Air passant sur de la ponce phosphorique. Humidité $= 0^{gr},0008$ par litre. Obtenu trop peu de produit pour permettre de le recueillir. Le phosphore s'est éteint à de nombreuses reprises.

4° Comme en 3, mais avec un débit d'air réduit à 10 litres-heure, afin de permettre de le mieux sécher. Humidité $= 0^{gr},0005$ par litre. La formation du produit est à peu près nulle, et le phosphore ne brûle qu'avec la plus grande difficulté ; on n'a pu en brûler que $0^{gr},8$ en 20 minutes.

Constitution des produits obtenus. — Quelle que soit la proportion d'humidité amenée par le gaz (si elle n'est pas exagérée), la composition du produit formé ne subit que des variations très faibles ; elle est déterminée en dosant le phosphore, après hydrolyse par ébullition avec l'acide nitrique ; l'azote ammoniacal par distillation ou par la méthode Ronchèse ; l'azote total par la méthode Kjeldahl (qui donne les mêmes chiffres que la méthode de Dumas) ; l'hydrogène par combustion sur la grille à analyse. Par comparaison avec la composition des autres substances pouvant provenir de l'union de l'anhydride phosphorique avec l'ammoniac, nous avons couclu que nous obtenons dans tous les cas le sel diammonique de l'acide amidopyrophosphorique :



Voici en effet les résultats fournis par 6 analyses, rapprochés de la composition théorique de ce corps :

	Minimum 0/0	Maximum 0/0	Moyenne 0/0	Théorie pour $P^2O^3NH^2(ONH^4)^2OH$ 0/0
Phosphore	30,20	30,90	30,45	29,40
Azote total	19,50	20,20	19,81	19,90
Azote ammoniacal...	13,25	13,97	13,71	13,25
Hydrogène...........	5,30	5,42	5,36	5,20

L'accord est satisfaisant, sauf pour le phosphore, dont la teneur est trop élevée de 1 0/0 environ; cela peut s'expliquer par l'enrobage des particules d'anhydride phosphorique, les soustrayant en partie à l'action du gaz ammoniac. Quant au léger excès d'azote ammoniacal, il tient à la formation d'un peu de sel triammonique, point sur lequel nous reviendrons plus loin.

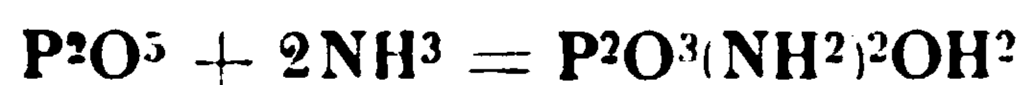
La réaction donnant naissance à l'amidopyrophosphate diammonique est la suivante :



$$P^2O^5 + 3NH^3 + H^2O = P^2O^3NH^2(ONH^4)^2OH$$

Elle exige la présence d'une molécule d'eau, et c'est pourquoi elle ne peut avoir lieu avec des matières premières rigoureusement anhydres; c'est aussi la raison pour laquelle son rendement est proportionnel à l'humidité apportée.

On peut se demander pourquoi, en l'absence totale d'humidité, il ne se forme pas certains composés voisins de celui-ci, tels que l'acide diamidopyrophosphorique ou ses sels ammoniacaux, qui n'exigent pas le concours de l'eau :



$$P^2O^5 + 2NH^3 = P^2O^3(NH^2)^2OH^2$$

Le fait est que nous n'avons jamais constaté sa formation lorsque l'humidité était réduite au minimum; cependant il ne saurait passer inaperçu à l'analyse, vu la différence de sa composition avec celle de l'acide amidopyrophosphorique, manifeste surtout par la proportion d'azote amidique. Il est probable que dans les conditions de siccité qui correspondraient à cette formation, toute réaction se trouve entravée, suivant les observations de Baker.

Sel triammonique. — Si au cours de la préparation, on force la proportion de gaz ammoniac, on voit augmenter la teneur en azote du produit. On pourrait ainsi arriver au sel triammonique, à condition d'éviter toute élévation de température, mais il est plus

facile de le former en faisant passer à froid un courant de gaz ammoniac sur le sel diammonique obtenu comme il vient d'être dit. Cela nous a donné un produit contenant :

	Trouvé 0/0	Théorie pour $P^2O^3NO^2(ONH^4)^3$ 0/0
Azote total................	= 24,6	24,55
Azote ammoniacal..........	= 17,6	18,41

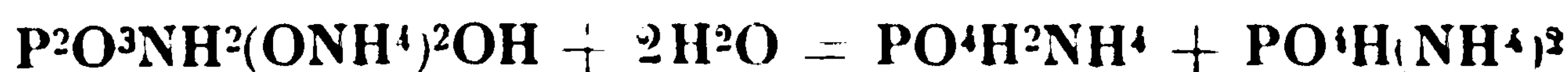
La pression de dissociation est d'environ 50 m/m d'ammoniac à la température ambiante; cette pression est voisine de celle existant dans l'appareil après réaction, grâce à l'excès de gaz ammoniac, égal à 7 0/0 pour les proportions indiquées plus haut. C'est ce qui explique qu'une légère variation dans ces proportions, celle due par exemple à un déréglage accidentel d'un manomètre, suffise pour enrichir le produit en azote, par suite de la formation d'un peu de sel triammonique.

On peut passer du sel di- au sel triammonique par l'action d'un courant gazeux à 10 0/0 NH^3 + 90 0/0 air, tandis que l'effet inverse se produit au sein d'un mélange à 5 0/0 NH^3 + 95 0/0 air.

La composition donnée plus haut pour le produit résultant du passage prolongé du gaz ammoniac sur l'anhydride phosphorique contenu dans une nacelle, le montre comme formé d'un mélange de deux sels di- et triammoniques ; ce mode de préparation devrait évidemment conduire au sel triammonique, n'était la protection réalisée par les couches superficielles, qui ralentissent de plus en plus la réaction. En se reportant à l'augmentation de poids signalée, on voit qu'elle est intermédiaire entre celles correspondant à la formation du sel diammonique (48,6 0/0) et du sel triammonique (60,56 0/0); la perte d'ammoniaque dans le dessiccateur s'explique par la présence de chlorure de calcium capable de former des composés ammoniacaux en enlevant l'ammoniaque à un corps ayant une pression de dissociation.

Propriétés. — Le sel diammonique est alcalin par rapport au méthylorange, acide par rapport à la phénolphtaléine; le sel triammoniacal est alcalin pour le premier de ces indicateurs, sensiblement neutre pour le second. Chauffés dans un courant de gaz inerte, ils perdent la majeure partie de leur azote, prennent une coloration jaune, puis rouge, et fondent vers 260°, en laissant après refroidissement une masse vitrifiée.

Tous deux sont hygroscopiques, solubles dans l'eau, et s'hydrolysent plus ou moins rapidement suivant les conditions d'expérience. Nous avons étudié la marche de l'hydrolyse spécialement dans le cas du sel diammonique, où elle a lieu suivant la réaction :



$$P^2O^3NH^2(ONH^4)^2OH + 2H^2O = PO^4H^2NH^4 + PO^4H(NH^4)^2$$

peut-être avec formation intermédiaire de pyrophosphate triammonique. Nous avons opéré sur des solutions à 1,25 0/0 dans lesquelles étaient dosés à intervalles fixés l'acide orthophosphorique et l'azote ammoniacal.

A la température ambiante, dans l'eau pure, on ne commence à percevoir des traces d'acide orthophosphorique qu'au bout de 122 jours; l'azote ammoniacal croit lentement, atteint 16,30 0/0 après 30 jours et ne dépasse pas ce chiffre. Dans l'eau additionnée de 1 millième d'acide sulfurique. l'hydrolyse s'accélère : l'acide orthophosphorique fait sou apparition le 30e jour, atteint 6 0/0 après 94 jours et ne paraît plus s'accroître; l'azote ammoniacal atteint 17,72 0/0 après 94 jours. Dans l'eau saturée de gaz carbonique, l'acide orthophosphorique devient sensible vers le 80e jour et atteint 6 0/0 après 122 jours, l'azote ammoniacal étant égal à 17,40 0/0 au bout du même temps.

A 100°, l'hydrolyse est plus rapide : l'azote amidique est transformé en azote ammoniacal en quelques jours; l'acide phosphorique atteint 13,80 0/0 après 7 jours, 28,10 0/0 après 122 jours. L'addition d'acide sulfuriqne au 1/1000, ou un barbotage continu de gaz carbonique. accélèrent à peine la marche de la réaction.

L'action de la vapeur d'eau sur le produit solide porté à 100° ou 150° est encore plus rapide; en quelques heures, l'azote amidique est transformé en azote ammoniacal, qui se dégage en partie.

Résumé.

1° Par action du gaz ammoniac sur l'anhydride phosphorique, on obtient un produit de composition assez constante qui, avec notre mode opératoire, est le sel diammonique de l'acide amidepyrophosphorique ; on peut passer facilement au sel triammonique par action ultérieure du gaz ammoniac, ou en élevant sa proportion au cours de la préparation.

2° La réaction ne se passe bien que si les produits ne sont pas rigoureusement secs; la variation de leur état d'humidité ne modifie pas la nature du produit formé, mais seulement le rendement.

3° Les sels ammoniacaux de l'acide amidopyrophosphorique s'hydrolysent plus ou moins facilement, suivant les conditions, en aboutissant aux orthophosphates d'ammonium.

(Laboratoire de recherches de la Compagnie de Saint Gobain.)

N° 31. — Fixation de l'acétylène par le bromure de phényl-magnésium en présence de perchlorure de fer ou de fer actif; par André JOB (†) et Georges CHAMPETIER.

(4.2.1930.)

Dans un travail précédent, A. Job et R. Reich (1) ont montré que les produits de la réaction de nombreux chlorures métalliques anhydres sur les organomagnésiens étaient susceptibles de fixer divers gaz non saturés tels que l'oxyde de carbone, l'éthylène, l'acétylène, le bioxyde d'azote, A. Job et ses collaborateurs ont, en

(1) A. Job et R. Reich, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 1439.

particulier, étudié les mécanismes des réactions d'absorption de l'éthylène (2) et de l'oxyde de carbone (3) par les magnésiens en présence de plusieurs sels métalliques anhydres.

Le présent mémoire a pour objet l'étude de la réaction de fixation de l'acétylène par les produits de l'action du perchlorure de fer anhydre ou du fer actif de A. Job et R. Reich sur le bromure de phényl-magnésium.

B. Oddo (4) faisant réagir l'acétylène sur le bromure de phényl-magnésium a obtenu un magnésien acétylénique $H-C\equiv C-MgBr$, mais la réaction est très lente et ne s'effectue bien qu'en introduisant l'acétylène au moment de la préparation du magnésien phénylé intermédiaire (5). Cependant si l'on ajoute au magnésien, en atmosphère d'acétylène, une petite quantité de chlorure de nickel anhydre on constate une absorption rapide et considérable d'acétylène; il ne se forme plus le magnésien $H-C\equiv C-MgBr$ mais la réaction évolue d'une tout autre manière (6).

C'est cette dernière réaction que nous avons reprise en utilisant au lieu de chlorure de nickel, le perchlorure de fer qui possède l'avantage d'être soluble dans l'éther.

I. — *Mode opératoire.*

L'appareil qui a servi pour ces études est constitué par un ballon à trois tubulures refroidi extérieurement par un mélange d'eau et de glace. La tubulure centrale porte un agitateur rotatif à joint de mercure et un tube d'arrivée d'acétylène. Les deux autres tubulures sont munies d'une burette graduée pour l'introduction des réactifs et d'un thermomètre.

En fin d'expérience le thermomètre est remplacé par un siphon en relation avec un appareil à filtrer sous atmosphère d'acétylène, permettant la séparation à l'abri de l'air des parties soluble et insoluble dans l'éther (*fig* 1).

L'acétylène, préparé par action de l'eau sur le carbure de calcium et purifié par lavage dans une solution concentrée de permanganate de potassium, titrait de 99,5 à 99,8 0/0 au chlorure cuivreux ammoniacal. L'acétylène était emmagasiné dans un gazomètre gradué, relié à l'appareil d'absorption par un système de tubes desséchants à chlorure de calcium et ponce phosphorique.

Dans une première série d'expériences, le bromure de phényl-magnésium (1/25 de molécule) titré par la méthode de A. Job et R. Reich (7) était placé, en solutiou éthérée, dans le ballon à trois

(2) A. Job et R. Reich, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 3?0.

(3) A. Job et A. Cassal, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 392. — A. Job et J. Rouvillois, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 564.

(4) B. Oddo, *Gaz. chim. ital.*, 1904, t. **34**, p. 429 et 1908, t. **38**, p. 625. — Voir aussi Iotsitch, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **30**, p. 210.

(5) J. Salking et A. Rosenfeld, *D. ch. G.*, 1924, t **57**, p. 1690.

(6) A. Job et R. Reich, *loc. cit.*

(7) A. Job et R. Reich, *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. **33**, p. 1414.

tubulures purgé d'air par un courant d'acétylène, puis, la solution magnésienne étant saturée d'acétylène, le perchlorure de fer anhydre, en solution éthérée anhydre titrée, était introduit à l'aide de la burette graduée. Cette introduction avait lieu, centimètre cube par centimètre cube, à une cadence régulière permettant de maintenir la température aux environs de 6° (température optima pour l'absorption). La durée d'introduction était de 8 heures environ pour 1/75 de molécule de perchlorure de fer.

Dans une seconde série d'expériences, la solution de perchlorure

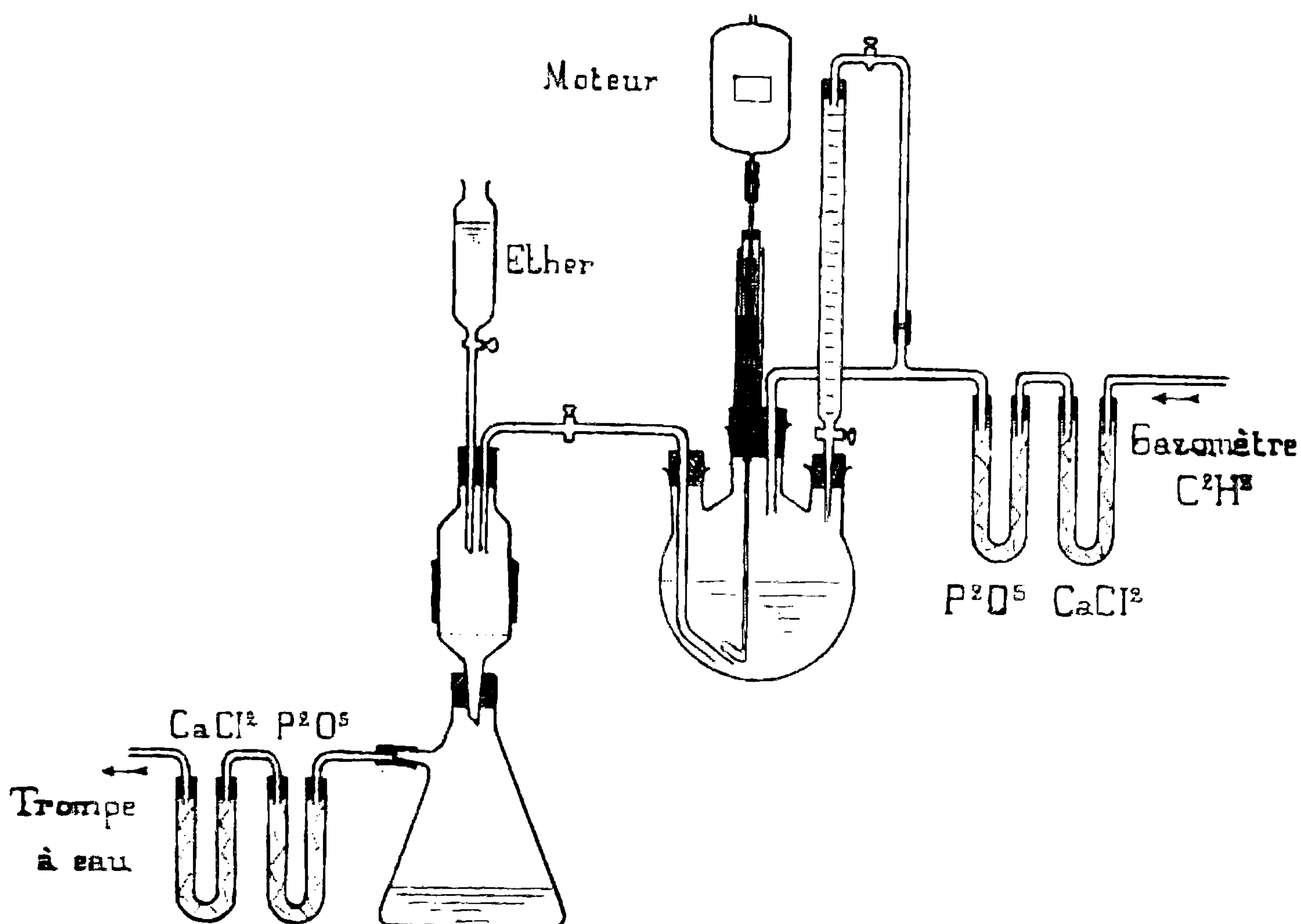


Fig. 1.

de fer était contenue dans le ballon et la solution magnésienne introduite lentement, centimètre cube par centimère cube, à l'aide de la burette graduée (la solution magnésienne était protégée du contact de l'air par une atmosphère d'acétylène).

Dans les deux séries d'expériences, dès l'addition des premières gouttes du réactif contenu dans la burette graduée, une vive absorption d'acétylène se déclare et la température tend à s'élever fortement. Il se produit un précipité brun rouge, de plus en plus épais, rendant l'agitation très difficile en fin d'opération.

La quantité d'acétylène fixé varie d'ailleurs d'une expérience à l'autre (20 à 80 molécules d'acétylène par molécule de perchlorure de fer) suivant les conditions de réaction (durée de l'expérience, température, concentration, vitesse d'agitation) mais dans tous les cas la fixation de l'acétylène s'arrête quand les quantités employées de magnésien et de chlorure ferrique atteignent un rapport déterminé :

3 molécules de magnésien pour une molécule de perchlorure de

fer quand on introduit le chlorure ferrique dans le magnésien (1re série d'expériences).

6 molécules de magnésien pour une molécule de perchlorure de fer quand on introduit le bromure de phényl-magnésium dans le chlorure ferrique (2e série d'expériences).

Dans tous les cas, le produit de la réaction est un magma brun s'altérant immédiatement au contact de l'air. Centrifugé ou filtré en atmosphère inerte (acétylène ou azote), il donne une poudre brun foncé contenant le fer sous forme organométallique. Hydrolysé par l'acide sulfurique étendu, cet organométallique fournit une poudre noire, formée par un carbure ou un mélange de carbures d'hydrogène non saturés de poids moléculaires élevés. Ces carbures sont insolubles dans l'eau et les solvants organiques usuels, solubles en bleu dans l'acide sulfurique concentré. Ils s'oxydent spontanément au contact de l'air en donnant, en particulier, de l'acide benzoïque et ils fixent abondamment le brome en solution chloroformique en donnant toute une série de bromures mal définis.

II. — *Etude du mécanisme de la réaction.*

La figure II représente la courbe d'absorption de l'acétylène par le bromure de phényl-magnésium ajouté en quantités croissantes à une quantité donnée de chlorure ferrique.

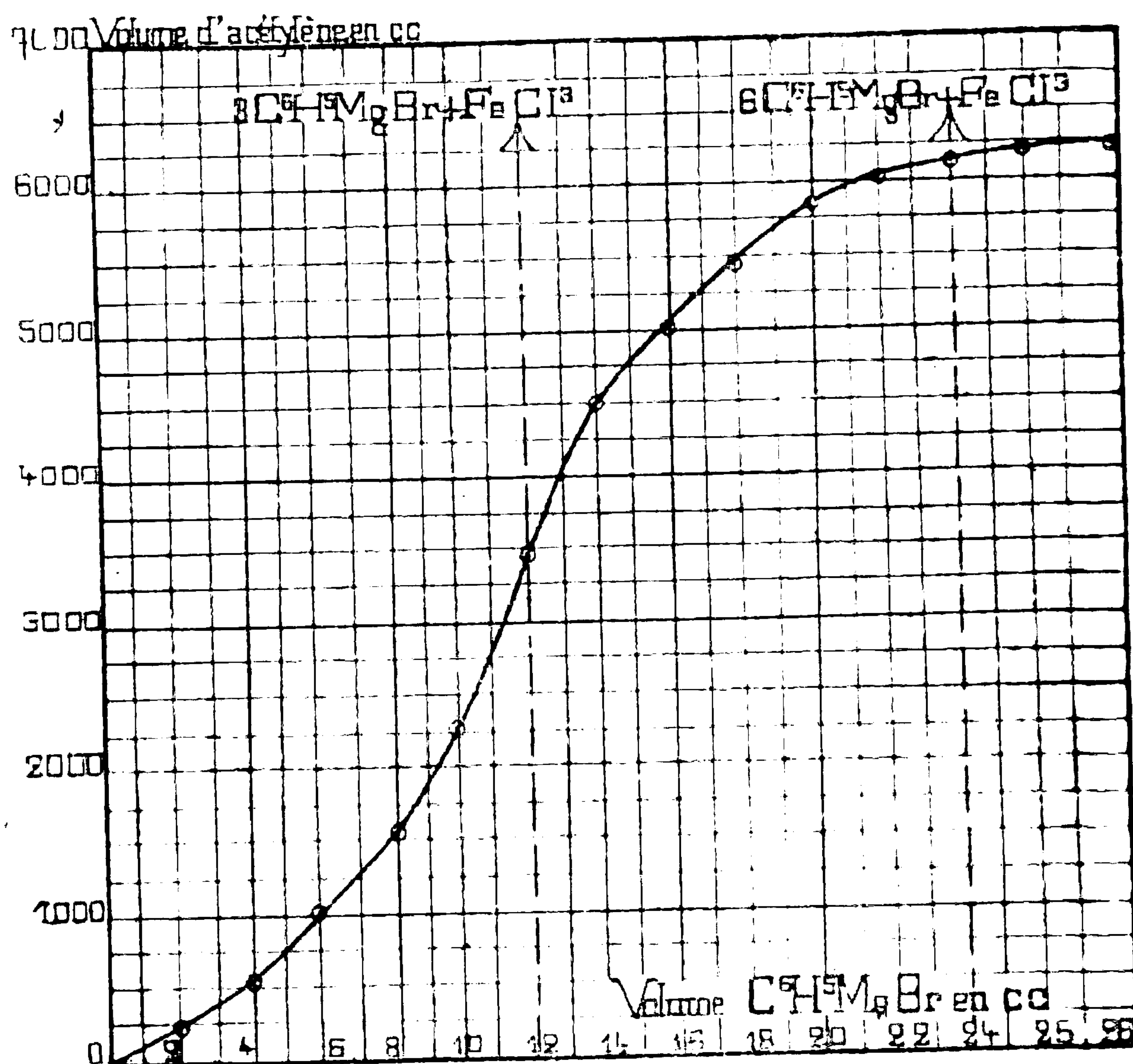


Fig. 2. — 12 cc. de la solution de bromure de phényl-magnésium (3gr,2 C^6H^5MgBr) correspondent à 3 molécules de magnésien pour 1 molécule initiale de perchlorure de fer (0gr,96 $FeCl^3$). Température : 0°-5°. Volumes d'acétylène mesurés à 18° sous 754 mm. de mercure.

Cette courbe montre, tout d'abord, que l'absorption d'acétylène s'arrête lorsque l'on a introduit 6 molécules de magnésien pour une molécule de perchlorure de fer, mais, de plus, on voit que la vitesse d'absorption, après avoir crû rapidement au début de l'expérience, décroît à partir du moment où la quantité de magnésien

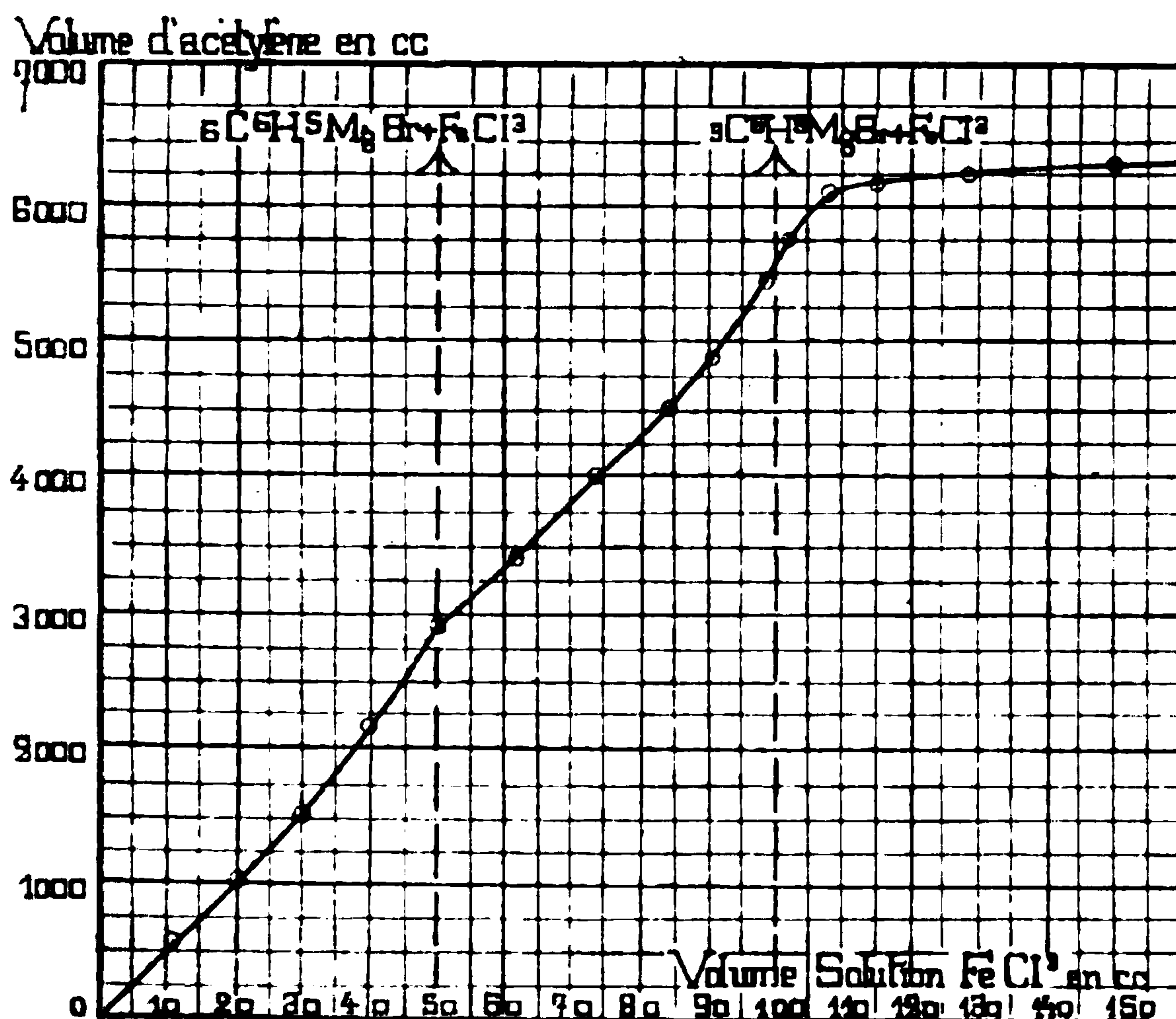


Fig. 3. — 100 cc. de la solution de perchlorure de fer ($2^{gr},98$ $FeCl^3$) correspondent à 1 molécule de perchlorure de fer pour 3 molécules initiales de bromure de phényl-magnésium ($9^{gr},95$ C^6H^5MgBr). Température : 8°-10°. Volumes d'acétylène mesurés à 21° sous 759 mm. de mercure.

employé correspond à trois molécules pour une molécule de perchlorure de fer; la courbe d'absorption présente à ce moment un point d'inflexion.

Ces résultats sont confirmés par la figure III représentant la courbe d'absorption de l'acétylène par une quantité donnée de magnésien, en fonction de la quantité de perchlorure de fer ajouté. Sur cette seconde courbe, l'addition d'une molécule de perchlorure de fer à 6 molécules de magnésien ne se traduit que par un changement d'allure faible, mais se reproduisant dans toutes les expériences, par contre, l'absorption ne se poursuit plus avec une vitesse appréciable lorsque la quantité de chlorure ferrique ajouté est une molécule pour 3 molécules de magnésien.

a) *Etude de la réaction* $3\ C^6H^5MgBr + FeCl^3 + n\ C^2H^2$

Après réaction le contenu du ballon a été filtré en atmosphère inerte, puis lavé à l'éther anhydre. La solution éthérée d'une part,

l'organométallique insoluble d'autre part ont été hydrolysés par l'eau pure. Voici les résultats donnés par une expérience :

Quantité de bromure de phényl-magnésium employé...	7gr.4
Quantité de perchlorure de fer employé..............	2gr.2
Ether anhydre..	200 cc.
Benzène anhydre..	50 cc.
Volume d'acétylène fixé (0° sous 760 mm. de mercure)..	10300 cc.
Durée de l'absorption....................................	8 heures

Les réactifs employés correspondent aux quantités moléculaires suivantes :



$$3C^6H^5MgBr + FeCl^3 + 34C^2H^2$$

Fer introduit sous forme $FeCl^3$................		0gr,76
Fer retrouvé à l'état organométallique.........	0gr,67	0gr,74
Fer resté à l'état $FeCl^3$........................	0gr,07	
Phényles introduits sous forme C^6H^5MgBr.....	3gr,1	15gr,0
Acétylène fixé...............................	11gr,9	
Carbures retrouvés après hydrolyse...........		14gr,4

Le magnésium se retrouve en totalité dans l'éther à l'état d'éthéro-halogénures de magnésium.

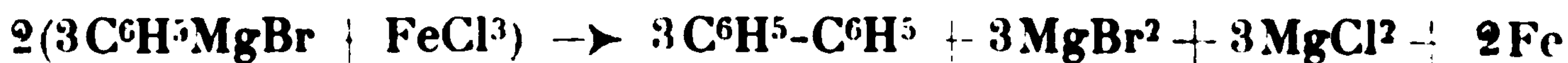
Ces résultats montrent que lorsque la réaction



$$3C^6H^5MgBr + FeCl^3 + nC^2H^2$$

est terminée, tout le magnésium est passé à l'état de chlorure et de bromure; par contre, tout le fer se trouve engagé dans un composé organométallique contenant sensiblement en poids l'équivalent de la totalité de l'acétylène fixé et des radicaux phényles du magnésien initial.

Il paraît probable que la fixation de l'acétylène s'effectue sur un organométallique du fer, produit intermédiaire instable. En effet, si l'on agite une heure en atmosphère d'azote trois molécules de magnésien phénylé avec une molécule de perchlorure de fer en solution éthérée, il se produit du diphényle et du fer d'après la réaction :



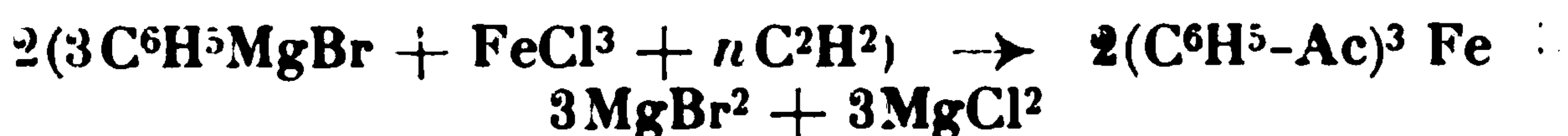
$$2(3C^6H^5MgBr + FeCl^3) \longrightarrow 3C^6H^5\text{-}C^6H^5 + 3MgBr^2 + 3MgCl^2 + 2Fe$$

et le mélange réactionnel ne fixe plus l'acétylène quand on remplace l'azote par une atmosphère de ce gaz.

L'acétylène permet donc de saisir l'organométallique du fer instable dont, en atmosphère d'azote, on ne retrouve que les produits de décomposition.

En admettant la formation intermédiaire d'un triphényl-fer qui

sans être certaine, est l'hypothèse la plus simple, la réaction de fixation de l'acétylène peut se formuler comme suit : (8)



$$2(3C^6H^5MgBr + FeCl^3 + nC^2H^2) \rightarrow 2(C^6H^5\text{-}Ac)^3Fe + 3MgBr^2 + 3MgCl^2$$

schéma qui correspond bien à la répartition observée pour le fer, le magnésium et les produits organiques après hydrolyse.

b) *Etude de la réaction* $6\,C^6H^5MgBr + FeCl^3 + n'\,C^2H^2$.

Voici également quelques résultats expérimentaux relatifs à une expérience :

Quantité de bromure de phényi-magnésium employé	6gr,2
Quantité de perchlorure de fer employé	0gr,92
Ether anhydre	200 cc.
Durée de l'absorption	2 heures
Volume d'acétylène fixé (0° sous 760 mm. de mercure)...	2750 cc.

Les réactifs employés correspondent aux quantités moléculaires suivantes :



$$6C^6H^5MgBr + FeCl^3 + 21C^2H^2$$

Fer introduit sous forme $FeCl^3$		0gr,32
Fer retrouvé à l'état organométallique.........		0gr,30
Magnésium introduit sous forme C^6H^5MgBr....		0gr,83
Magnésium soluble dans l'éther après réaction précipitable par l'eau à l'état de magnésie ...		0gr,20
Phényles introduits sous forme C^6H^5MgBr......	2gr,6	5gr,8
Acétylène fixé................................	3gr,2	
Carbures retrouvés après hydrolyse		5gr,2

L'organométallique ne contient pas de magnésium, ni d'halogènes en quantité appréciable.

Ces résultats montrent que lorsque la réaction

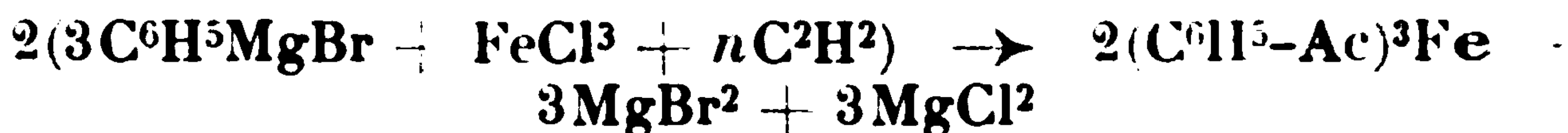


$$6C^6H^5MgBr + FeCl^3 + n'C^2H^2$$

est terminée, tout le fer se trouve, comme précédemment, engagé dans l'organométallique insoluble avec sensiblement tout l'acétylène fixé et les radicaux phénylés du magnésien, mais, par contre, si tout le magnésium est encore passé en solution éthérée, un quart environ de ce magnésium est précipitable par l'eau à l'état de magnésie. Cela permet de comprendre le mécanisme de la réaction :

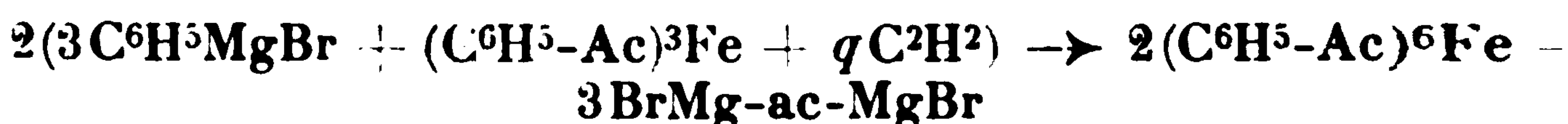
(8) Ac. représentera, pour plus de simplicité, dans les réactions qui suivent, l'acétylène fixé en quantité variable, mais toujours considérable, sur les groupements phénylés dans les organométalliques du fer.

Dans une première phase trois molécules de magnésien réagiraient sur une molécule de perchlorure de fer avec fixation d'acétylène comme il a été vu auparavant :



$$2(3C^6H^5MgBr + FeCl^3 + nC^2H^2) \rightarrow 2(C^6H^5\text{-}Ac)^3Fe + 3MgBr^2 + 3MgCl^2$$

les trois autres molécules de magnésien réagiraient alors sur l'organométallique précédent renfermant trois groupements phénylés en donnant un organométallique qui en renfermerait six, tandis que les groupements -MgBr du magnésien resteraient en solution éthérée combinés à *un petit nombre* de molécules d'acétylène, en formant un magnésien *du type* BrMg-ac-MgBr (9) :



$$2(3C^6H^5MgBr + (C^6H^5\text{-}Ac)^3Fe + qC^2H^2) \rightarrow 2(C^6H^5\text{-}Ac)^6Fe + 3BrMg\text{-}ac\text{-}MgBr$$

la réaction totale serait donc :



$$2(6C^6H^5MgBr + FeCl^3 + n'C^2H^2) \rightarrow 2(C^6H^5\text{-}Ac)^6Fe + 3BrMg\text{-}ac\text{-}MgBr + 3MgBr^2 + 3MgCl^2$$

Cette réaction explique bien la répartition observée pour le fer, le magnésium et la majeure partie des produits organiques après hydrolyse.

Le magnésien BrMg-ac-MgBr qui figure dans ces réactions a été mis en évidence par la formation de magnésie lors de l'hydrolyse de la solution éthérée, mais son support organique n'a pas pu être retrouvé avec certitude, cela était en effet malaisé étant donné les petites quantités de réactifs initiaux et le gros volume d'éther qu'il faut employer pour éviter la prise en masse durant l'absorption. Il semble néanmoins que la formation de ce magnésien soit l'hypothèse la plus simple permettant d'expliquer les faits observés. Cette hypothèse trouve d'ailleurs une justification dans les expériences qui suivent.

Il faut rappeler, tout d'abord, que lorsque trois molécules de magnésien ont réagi en atmosphère d'acétylène sur une molécule de chlorure ferrique, tout le magnésium se trouve en solution dans l'éther sous forme de chlorure et de bromure; par contre, lorsque la fixation d'acétylène a été effectuée par six molécules de magnésien ayant réagi sur une molécule de chlorure ferrique, une partie du magnésium est précipitable de la solution éthérée à l'état de magnésie.

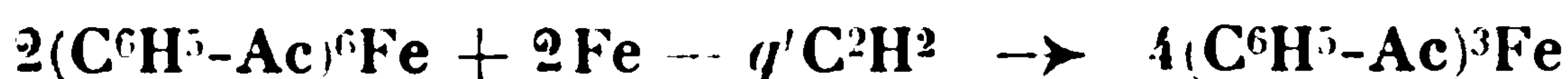
Cependant dans ce dernier cas l'addition d'une nouvelle molécule de perchlorure de fer détermine une fixation d'acétylène tandis que le magnésium passe sous la forme de chlorure et bromure. Cela s'interprète en admettant que le perchlorure de fer réagit sur le magnésien BrMg-ac-MgBr en solution éthérée :



$$3BrMg\text{-}ac\text{-}MgBr + 2FeCl^3 \rightarrow 2Fe + 3MgBr^2 + 3MgCl^2 + ac$$

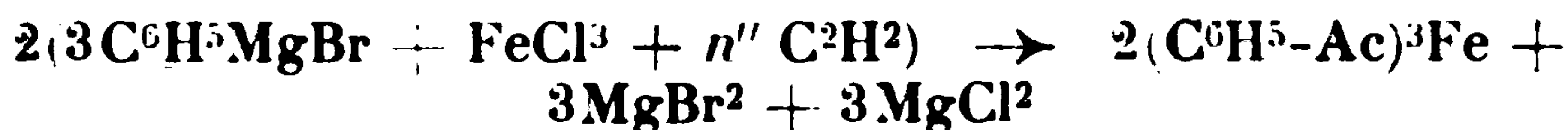
(9) ac représentera par la suite ce petit nombre de molécules d'acétylène.

le fer issu de cette réaction s'introduirait alors, avec fixation d'acétylène, dans l'organométallique à six groupements phénylés pour reformer l'organométallique à trois groupements phénylés :



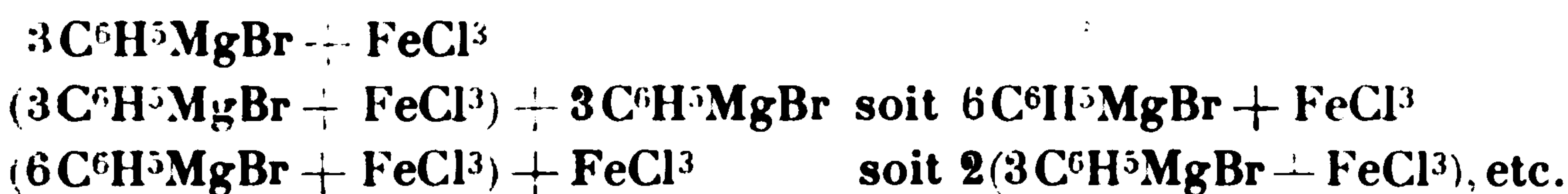
$$2(C^6H^5\text{-}Ac)^6Fe + 2Fe + q'C^2H^2 \rightarrow 4(C^6H^5\text{-}Ac)^3Fe$$

ce qui redonnerait bien au total après simplification :



$$2(3C^6H^5MgBr + FeCl^3 + n''\ C^2H^2) \rightarrow 2(C^6H^5\text{-}Ac)^3Fe + 3MgBr^2 + 3MgCl^2$$

Les mêmes réactions pourraient ensuite se reproduire, lors d'additions alternées de magnésien et perchlorure de fer donnant au total les quantités suivantes de réactifs :



$3C^6H^5MgBr + FeCl^3$

$(3C^6H^5MgBr + FeCl^3) + 3C^6H^5MgBr$ soit $6C^6H^5MgBr + FeCl^3$

$(6C^6H^5MgBr + FeCl^3) + FeCl^3$ soit $2(3C^6H^5MgBr + FeCl^3)$, etc.

c'est effectivement ce que l'on a observé.

III. — *Fixation de l'acétylène par le bromure de phényl-magnésium en présence de fer actif.*

La formation du magnésien BrMg-ac-MgBr dans les réactions précédentes semble confirmée par l'expérience suivante : si l'on fait réagir six molécules de bromure de phényl-magnésium sur une molécule de perchlorure de fer, en atmosphère d'azote, c'est-à-dire si l'on forme le fer actif de A. Job et R. Reich en présence d'un excès de trois molécules du magnésien phénylé, le mélange réactionnel est capable de fixer l'acétylène quand on remplace l'atmosphère d'azote par une atmosphère de gaz.

Cette réaction a été étudiée de la manière suivante : le fer métallique actif a été préparé, en atmosphère d'azote, à partir de trois molécules de magnésien phénylé et d'une molécule de perchlorure de fer, en solution éthérée diluée, puis l'azote a été remplacé par de l'acétylène : il ne se produit aucune autre absorption d'acétylène que celle correspondant à la dissolution de ce gaz dans l'éther, ainsi que nous l'avons vérifié en opérant avec un volume d'éther égal en l'absence de tout autre réactif.

Mais si l'on ajoute alors du magnésien, l'absorption d'acétylène reprend et se poursuit jusqu'à addition de trois nouvelles molécules de magnésien pour un atome de fer actif préparé initialement en atmosphère d'azote (*fig.* 4). La réaction est d'ailleurs analogue si l'on prépare le fer actif avec du bromure d'éthyl-magnésium, à condition d'employer dans la seconde partie de l'expérience, le bromure de phényl-magnésium pour l'absorption.

Il y a là un fait nouveau : *le fer métallique actif peut réagir sur le bromure de phényl-magnésium au sein d'une atmosphère d'acétylène.*

Après réaction, le fer est passé entièrement à l'état organométallique insoluble dans l'éther, il n'est plus attirable à l'aimant et par action de l'eau il passe à l'état d'hydrates sans dégagement d'hy-

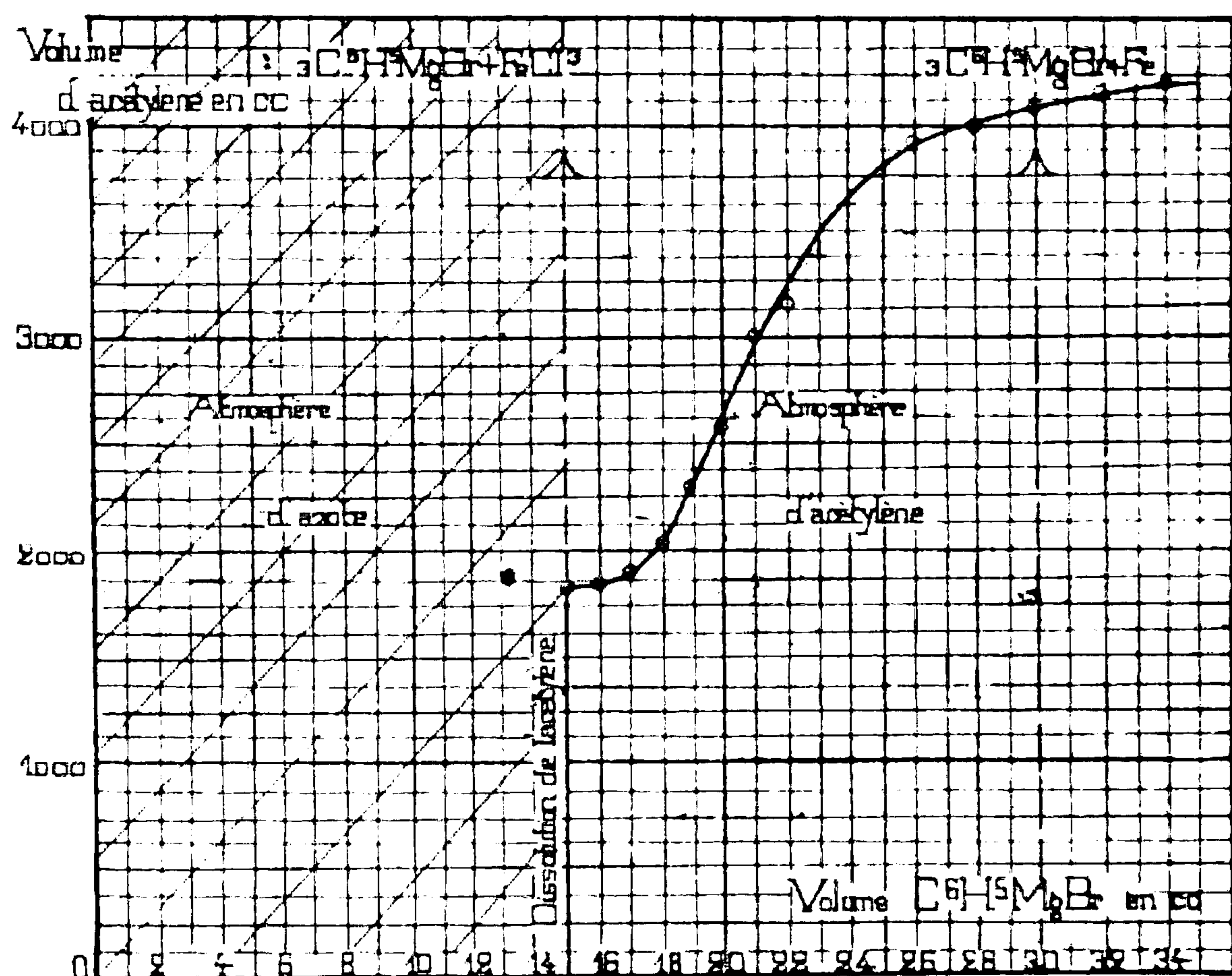


Fig. 4. — 15 cc. de la solution de bromure de phvnyl-magnésium (1gr,6 C^6H^5MgBr) correspondent à 3 molécules de magnésien pour 1 molécule initiale de perchlorure de fer (0gr,49 $FeCl^3$) c'est-à-dire à 3 molécules de magnésien rour 1 atome de fer actit préparé en atmosphère d'azote. Température : 7°-8°. Volumes d'acétylène mesurés à 16° sous 767 mm. de mercure.

drogène. Quant au magnésium, il se trouve en totalité dans la solution éthérée; par hydrolyse, cette solution éthérée précipite environ la moitié du magnésium à l'état de magnésie, l'autre moitié du magnésium passe en solution aqueuse sous forme de chlorure et de bromure.

Voici les résultats fournis par une expérience :

Le fer actif a tout d'abord été préparé, en atmosphère d'azote, en ajoutant centimètre cube par centimètre cube, 50 cc. d'une solution éthérée de perchlorure de fer anhydre contenant 2gr,2 $FeCl^3$ à 25 cc. d'une solution de bromure de phényl-magnésium (7gr,4 C^6H^5MgBr) en solution dans 50 cc. d'éther anhydre et 100 cc. de benzène anhydre. Durée de l'opération : 2 heures. Température 2°-4°.

L'azote a ensuite été chassé par un courant d'acétylène pur et sec et l'éther saturé d'acétylène à 6°, puis l'absorption d'acétylène a été effectuée comme il a été déjà indiqué précédemment en introduisant le magnésien centimètre cube par centimètre cube, afin de maintenir la température aux environs de 6°.

Quantité de magnésien introduit durant l'absorption	7gr,4
Durée de l'absorption..........................	2 heures
Volume d'acétylène fixé (0° sous 760 mm. de mercure)...	4400 cc.

Les réactifs employés correspondent aux quantités moléculaires suivantes :



$$3C^6H^5MgBr + Fe + 11C^2H^2$$

Fer métallique préparé initialement dans l'azote........	0gr,76
Fer retrouvé à l'état organométallique..................	0gr,71
Magnésium introduit, lors de l'absorption sous forme C^6H^5MgBr..................................	0gr,99
Magnésium soluble dans l'éther après réaction, précipitable par l'eau à l'état de magnésie..................	0gr,46

Les carbures obtenus par hydrolyse de l'organométallique sont de même nature que ceux obtenus dans les réactions précédentes.

En faisant les mêmes réserves que précédemment, la réaction d'absorption peut s'écrire :



$$2(3C^6H^5MgBr + Fe + mC^2H^2) \rightarrow 2(C^6H^5\text{-}Ac)^3Fe + 3BrMg\text{-}ac\text{-}MgBr$$

c'est une réaction tout à fait semblable à celles décrites auparavant.

Résumé — En présence de perchlorure de fer, la réaction de l'acétylène sur le bromure de phényl-magnésium ne donne pas de magnésiens acétyléniques, mais des organométalliques de fer fournissant après hydrolyse des carbures d'hydrogène non saturés. Ces carbures d'hydrogène résultent de la fixation d'un nombre considérable de molécules d'acétylène sur les groupements phénylés du magnésien. Une réaction semblable se produit en présence du fer actif de A. Job et R. Reich.

(Laboratoire de Chimie de l'Institut
de Biologie Physico-Chimique
Edmond de Rothschild.)

N° 32. — Sur quelques dérivés de substitution mono et polyalcoxylés ou halogénés de la benzhydrylamine et de la diphényléthylamine symétrique; par M. VALETTE.

(10.1.1930.)

L'étude des dérivés alcoylés de la benzhydrylamine a fait l'objet de recherches systématiques qui ont été entreprises par MM. Fourneau et Tiffeneau et leurs collaborateurs, et qui ont eu pour principal objet de suivre les variations du pouvoir anesthésique local en fonction du nombre d'atomes de carbone des radicaux substituants.

On sait que certaines amines simples ou certains aminoalcools non benzoylés possédant un poids moléculaire suffisant, sont doués de propriétés anesthésiques locales plus ou moins marquées. Ogata (1) en a signalé un grand nombre appartenant à des séries

(1) OGATA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1920, t. 456, p. 81. — *Chemica Abstracts*, 1920, t 40, p. 3476.

très différentes. MM. Fourneau et Tiffeneau ont également constaté que des composés aminés très variés, notamment les amines secondaires à fonction alcool du type $RR'C(OH).CH^2.NH.CH^2.C(OH)RR'$, qui s'obtiennent comme produits secondaires dans l'action des chlorhydrines de glycols ou des oxydes d'éthylène correspondants sur l'ammoniaque.

C'est précisément pour étudier l'influence du nombre des atomes de carbone et par conséquent du poids moléculaire que MM. Fourneau et Tiffeneau ont préparé toute une série de produits de substitution alcoxylée de la benzhydrylamine, base dont Ogata sans en étudier aucun dérivé, avait constaté le premier le très faible pouvoir anesthésique local.

Par la facilité de préparation de ses divers termes, une telle série permettait une étude systématique non seulement des homologues linéaires ou ramiliés mais encore des isomères de position, à savoir, pour les monosubstitués, les isomères ortho, méta et para, et pour les polysubstitués, les isomères résultant de substitutions effectuées dans un seul noyau ou dans chacun des deux noyaux benzéniques.

Cette étude a pu être entreprise simultanément par M. Torrès dans le laboratoire de M. Fourneau, pour ce qui concerne les dérivés monoalcoxylés en para, et par M. Sallé et par nous-même, dans le laboratoire de M. Tiffeneau, sour la direction de M. Orékhoff, pour les dérivés monoalcoxylés en méta ainsi que pour un certain nombre de dérivés orthomonoalcoxylés et polyalcoxylés.

Les résultats de ces recherches, du moins en ce qui concerne les variations du pouvoir anesthésique en fonction des substituants et de leur position ont été publiés tout d'abord d'une manière sommaire (2) puis dans des mémoires plus étendus (3).

La contribution que j'ai apportée à ces recherches a consisté principalement dans l'étude des dérivés dialcoylés symétriques et d'un dérivé tétralcoylé symétrique de la benzhydrylamine. J'ai notamment étudié les 5 dérivés suivants de la série méta.

	Point de fusion des chlorhydrates
$CH^3OC^6H^4$-$CH(NH^2)C^6H^4OCH^3$	235–236°
C^2H^5O-C^6H^4-$CH(NH^2)C^6H^4OC^2H^5$	241–242
n-C^3H^7O-C^6H^4-$CH(NH^2)C^6H^4OC^3H^7$	230–231
n-C^4H^9O-C^6H^4-$CH(NH^2)C^6H^4OC^4H^9$	186°
$(CH^3O)^2C^6H^2$-$CH(NH^2)C^6H^3(OCH^3)^2$	242

J'ai, d'autre part, étudié quelques dérivés monosubstitués non envisagés par MM. Sallé et Torrès; à savoir les dérivés benzyloxylés et les dérivés halogénés (chlorés et bromés seulement) en positions méta et para.

(2) TIFFENEAU et FOURNEAU, *J. phys. chim.*, 1925, t. 1, p. 576; *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 973. — TIFFENEAU, Congrès de Physiologie de Stockholm, 1926.

(3) TORRÈS, *Bull. Soc. chim.*, 125, t. 4, p. 1591. — RÉGNIER et SALLÉ, *Bull. Sc. pharm.*, 1926, t. 23, p. 91 et 148. — SALLÉ, *Thèse de doctorat Phie*, Paris, 1925. — VALETTE, *Thèse de Doctorat Phie*, Paris, 1926.

		Point de fusion des chlorhydrates
C^6H^5-CH^2-O-C^6H^4CH(NH^2)C^6H^5...	méta.........	210-212°
	para.........	213-214
ClC^6H^4-CH(NH^2)C^6H^5...........	méta.........	275-276
	para.........	268-269
BrC^6H^4-CH(NH^2)C^6H^5...........	méta.........	263-264
	para.........	261°

Enfin, dans une série homologue, celle du diphényléthane symétrique, j'ai pu compléter l'étude des dérivés monoalcoylés de la diphényléthylamine qui avait été commencée par M. Torrès.

	Point de fusion des chlorhydrates
CH^3-CH^3-CH^2-O-C^6H^4-CH(NH^2)-CH^2-C^6H^5.......	174-175°
$(CH^3)^2$CHO-C^6H^4-CH(NH^2)-CH^2-C^6H^5.............	206°
CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-O-C^6H^4-CH(NH^2)-CH^2-C^6H^5..	181-182°
$(CH^3)^2$CH-CH^2-O-C^6H^4-CH(NH^2)$CH^2C^6H^5$.........	195-197
$(CH^3)^2$CH-CH^2-CH^2-O-C^6H^4-CH(NH^2)CH^2-C^6H^5...	161°

L'étude du pouvoir anesthésique de ces corps, effectuée d'une part, sur la cornée du lapin, d'autre part, sur le nerf sciatique (nerf moteur) de grenouille, a montré que toutes ces substances se comportent comme les dérivés préparés par MM. Torrès et Sallé au point de vue de leurs propriétés anesthésiques locales. On a pu constater les variations suivantes en fonctions des diverses substitutions et de leurs positions (4).

1° La substitution des radicaux monoalcoxylés en para est plus favorable que celle en méta, mais les dérivés para sont doués de propriétés irritantes plus marquées.

2° Les dérivés dialcoxylés en position 3.3', bien que moins actifs au point de vue anesthésique que les dérivés monosubstitués correspondants, sont dénués de toute propriété irritante sur les muqueuses. Toutefois leur toxicité est plus élevée.

3° Dans une même série (série des dérivés disubstitués méta 3.3') le pouvoir anesthésique croît régulièrement avec le poids moléculaire du radical alcoxylé et atteint un maximum pour le dérivé propylé. Celui-ci est environ 6 fois plus actif que le chlorhydrate de cocaïne.

4° Les substitutions halogénées accroissent le pouvoir anesthésique de la benzhydrylamine mais beaucoup moins que les substitutions alcoxylées. L'introduction du brome, notamment en position méta, semble plus favorable que celle du chlore.

5° La toxicité des chlorhydrates de benzhydrylamine étudiés ne semble pas varier proportionnellement à leur pouvoir anesthésique.

On trouvera dans ce mémoire la description de chacune de ces substances et de matières premières ayant servi à les préparer.

(4) Valette, *Loc. cit.*

D'une manière générale toutes ces benzhydrylamines ont été obtenues par réduction des oximes des benzophénones correspondantes à l'aide de l'amalgame de sodium en milieu acide, ou au moyen de sodium et d'alcool absolu. Quant aux benzophénones alcoxylées elles ont été préparées, soit par la méthode classique de Friedel et Crafts en faisant réagir, en présence de chlorure d'aluminium, les divers chlorures d'acides sur le benzène ou sur des éthers phénoliques, soit par alcoylation des oxybenzophénones obtenues par action de l'acide nitreux sur les nitrobenzophénones correspondantes.

Le plus souvent les différentes benzhydrylamines ainsi préparées n'ont pas été isolées; elles ont été caractérisées par leurs chlorhydrates dont on a effectué l'analyse et dont les constantes physiques ont été déterminées avec soin.

Les dérivés alcoxylés de la diphényléthylamine symétrique ont été préparés d'une manière analogue par réduction des oximes des alcoxydésoxybenzoïnes, les dérivés seront étudiés ci-après dans l'ordre suivant :

I. Benzhydrylamines monoalcoxylées.
II. Benzhydrylamines dialcoxylées.
III. Benzhydrylamines polyalcoxylées.
IV. Diphényléthylamines monoalcoxylées.
V. Benzhydrylamines halogénées.

I. — Benzhydrylamines monoalcoxylées.

Dans le groupe des dérivés monoalcoxylés des benzhydrylamines je me suis borné, pour compléter en partie les séries méta et para étudiées par MM. Torrès (5) et Sallé (6), à préparer ces dérivés benzyloxylés.

1. *m-Benzyloxybenzhydrylamine* :



$$NH^2\text{-}CH\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5\end{cases}$$

Cette amine se prépare par réduction de l'oxime de la *m*-benzyloxybenzophénone.

Obtention de la m-benzyloxybenzophénone. — Cette cétone se prépare eu faisant agir le chlorure de benzyle sur la *m*-oxybenzophénone eu présence d'éthylate de sodium. Purifiée par cristallisation dans l'alcool, elle fond à 62-63°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2315; CO^2, 0gr,7102; H^2O, 0gr,1185. — Trouvé : C 0/0, 83,66; H 0/0, 5,64 — Calculé pour $C^{20}H^{16}O^2$: C 0/0, 83,55; H 0/0, 5,55.

L'oxime de cette cétone a été obteuue par chauffage à reflux pendant 4 heures d'une solution hydroalcoolique de benzyloxybenzophénone, d'acétate de sodium et de chlorhydrate d'hydroxy-

(5) Torrès y Gonzalès, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 1591.
(6) Sallé, Voir article précédent.

lamine. Après recristallisation dans l'alcool elle est fusible à 132-133°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2321$; N, $9^{cc},2$, à 15° sous 763 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,71 — Calculé pour $C^{20}H^{17}O^{2}N$: N 0/0, 4,62.

Réduction de l'oxime. — La réduction de l'oxime ci-dessus par l'amalgame de sodium à 2,5 0/0 en milieu acide fournit une base dont la solution éthérée, traitée par le gaz chlorhydrique, laisse précipiter un chlorhydrate qu'on purifie par cristallisation dans une solution éthéro-alcoolique. Il fond à 210-212°. Sa solubilité à 15° est de 0,74 0/0.

Analyses. — Subst., $0^{gr},2392$; N, 10 cc., à 17° sous 756 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,89. — Calculé pour $C^{20}H^{20}ONCl$: N 0/0, 4,30.
Subst., $0^{gr},3287$; $NO^{3}Ag$ N/10, 10 cc. — Trouvé : Cl 0/0, 10,80. — Calculé pour $C^{20}H^{20}ONCl$: Cl 0/0, 10,77.

2. *p-Benzyloxybenzhydrylamine.*

Cette amine provient de la réduction de la *p*-benzyloxybenzophénone-oxime.

Obtention de la p-benzyloxybenzophénone. — Cette cétone a été préparée par benzylation de la *p*-oxybenzophénone obtenue elle-même par saponification de son benzoate (7). La *p*-oxybenzophénone est un produit blanc qui cristallise dans l'alcool en paillettes fusibles à 84-85°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1957$; CO^{2}, $0^{gr},6049$; $H^{2}O$, $0^{gr},0999$. — Trouvé : C 0/0, 83,52 ; H 0/0, 5,52. — Calculé pour $C^{20}H^{16}O^{2}$: C 0/0, 84,33 ; H 0/0, 5,55.

Son oxime préparée comme la précédente fond à 163-164°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1895$; N, $6^{cc},6$ à 19° sous 757 mm. — Trouvé : N 0/0, 4.69. — Calculé pour $C^{20}H^{17}O^{2}N$: N 0/0, 4.62.

Réduction de l'oxime. — Cette réduction s'effectue comme la précédente au moyen de l'amalgame de sodium. On obtient une base dont le chlorhydrate fond à 213-214°.

Analyses. — Subst., $0^{gr},2132$; N $6^{cc},6$ à 20° sous 750 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,48. — Calculé pour $C^{20}H^{20}ONCl$: N 0/0, 4,30.
Subst., $0^{gr},1780$; $NO^{3}Ag$ N/10, $5^{cc},5$. — Trouvé : Cl 0/0, 10,95. — Calculé pour $C^{20}H^{20}ONCl$: Cl 0/0, 10,77.

II. — Benzhydrylamines dialcoxylées.



Dans cette série je me suis particulièrement attaché à l'étude des dérivés substitués en position 3.3', c'est-à-dire en méta dans chacun des noyaux. La matière première qui m'a servi pour la préparation de ces corps est la 3.3'-dioxybenzophénone, que j'ai transformée en une série de dérivés dialcoxylés homologues. Les oximes de ces dernières cétones m'ont donné par réduction les 3.3'-dialcoxyl-benzhydrylamines correspondantes.

(7) Ce dernier se prépare par condensation en présence de $ZnCl^{2}$, de phénol et de chlorure de benzoyle.

1. *3.3'-Diméthoxybenzhydrylamine* :



Cette amine a été préparée par hydrogénation de l'oxime de la 3.3'-diméthoxy-benzophénone.

3.3'-Diméthoxybenzophénone. — Cette cétone a été obtenue par méthylation en présence d'éthylate de sodium de la 3.3'-dioxybenzophénone, elle-même préparée, soit par nitration directe de la benzophénone (8), soit par oxydation du dinitro-3.3'-diphénylméthane (9). La cétone nitrée est ensuite réduite en 3.3'-diaminobenzophénone, qu'on transforme par action de l'acide nitreux en 3.3'-dioxybenzophénone déjà obtenue par Staedel (10) ainsi que par Gattermann et Rudt (11).

En ce qui concerne la préparation de la cétone nitrée, j'ai essayé les deux modes de préparation ci-dessus, qui m'ont donné des produits identiques. Toutefois, la méthode par nitration directe de la benzophénone est plus rapide.

Les données des auteurs au sujet des points de fusion de ces produits intermédiaires diffèrent assez notablement entre elles. C'est ainsi que pour le 3.3'-dinitrodiphénylméthane Baeyer (12) indique le P. F. 180°, Gattermann et Rudt (11) 172°, Schopff (13) 174°, Montagne (14) 175°,5, Meyer et Röhmer (15) 171-173°, moi-même j'ai observé le P. F. de 174°.

La 3.3'-dinitrobenzophénone que j'ai préparée par les deux procédés indiqués ci-dessus fond à 153°, Baeyer (12) indique 160°, Mac Kenzie (17) 149°, Meyer et Röhmer (18), 152° et Staedel (19) 148-149°.

La 3.3'-diaminobenzophénone obtenue par réduction de la dinitro-3.3'-benzophénone suivant les indications de Baeyer fond à 150°, alors que cet auteur indique un P. F. de 173°. Montagne (20) qui a refait les essais de Baeyer signale également qu'il n'a jamais pu observer le P. F. de 173° donné par cet auteur.

Le 3.3'-diméthoxybenzophénone est une huile jaune distillant à 230-235° sous 20 mm. Son *oxime* fond à 86-87°.

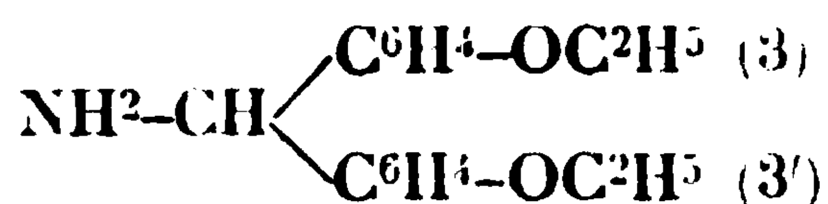
Analyse. — Subst., 0gr,1974 ; N, 9cc,9 à 12° sous 762 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,62. — Calculé pour $C^{15}H^{15}O^3N$: N 0/0, 5.44.

(8) DOBNER et STACKMANN, *D. Ch. G.*, t. **2**, p. 2268.
(9) BARNETT et MATTHEWS, *Jour. chem. Soc.*, **1924**, t. **125**, p. 767.
(10) STAEDEL, *Lieb. Ann.*, 1894, t. **283**, , p. 175.
(11) GATTERMANN et RUDT, *D. ch. G.*, **1894**, t. **27**, p. 2295.
(12) BAEYER. *Lieb. Ann.*, 1907, t. **354**, p. 192.
(13) SCHOPFF, *D. ch. G.*,, 1894, t. **27**, p. 2320.
(14) MONTAGNE, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1035.
(15) MEYER et RÖHMER, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 256.
(16) BAEYER, *Loc. cit.*
(17) MAC KENZIE, *Journ. chem Soc.*, 1901, t. **179**, p. 1212.
(18) MEYER et RÖHMER, *Loc. cit.*
(19) STAEDEL, *Loc. cit.*
(20) MONTAGNE, *Loc. cit.*

Réduction de l'oxime. La base, obtenue par réduction de l'oxime précédente en suivant le procédé général, distille à 235-240° sous 35 mm. et cristallise spontanément en un produit blanc fusible à 55° après cristallisation dans l'éther de pétrole. Le *chlorhydrate* correspondant fond à 235-236° avec légère décomposition. Sa solubilité dans l'eau à + 15° est de 1,64 0/0.

Analyse. — Subst., 0gr,2110 ; N, 9cc,3 à 14° sous 750 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,19. — Calculé pour $C^{15}H^{18}O^{2}NCl$: N 0/0, 5,01.
Subst., 0gr,2391 ; $NO^{3}Ag$, *n*/10, 10 cc. — Trouvé : Cl 0/0, 12,59. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O^{2}NCl$: Cl 0/0, 12,70.

2. *3.3-Diéthoxybenzhydrylamine* :



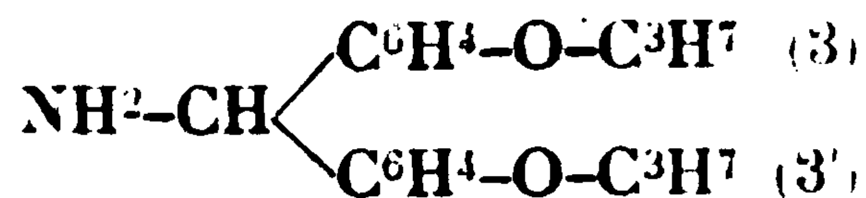
Ce produit est obtenu, par réduction de l'oxime de la 3.3'-diéthoxybenzophénone. Cette cétone qu'on prépare par alcoylation, au moyen de l'iodure d'éthyle, de la dioxy-3.3'-beuzophénone est constituée par une huile jaunâtre distillant à 210° sous 25 mm. ; son *oxime* fond à 70°.

Analyse. — Subst., 0gr,2172 ; N 8cc,9 à 13°, sous 763 mm. — Trouvé N 0/0, 5,03. — Calculé pour $C^{17}H^{19}O^{3}N$: N 0/0, 4,91.

La réduction de l'oxime fournit une base qui n'a pas été isolée et dont le chlorhydrate fond à 241-242° ; sa solubilité dans l'eau à + 15° est de 1,06 0/0.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2321 ; N 9cc,1 à 14°, sous 765 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,70. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^{2}NCl$: N 0/0, 4,56. — II. Subst., 0gr,2545 : $NO^{3}Ag$ *n*/10, 8cc,3. — Trouvé : Cl 0/0, 11,58. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^{2}NCl$: Cl 0/0, 11,54.

3. *3.3'-Dipropyloxybenzhydrylamine* :



Cette amine est préparée à partir de la 3.3'-dipropyloxybenzophénone, produit huileux distillant à 220-225° sous 40 mm. et dont l'*oxime* fond à 90-92°.

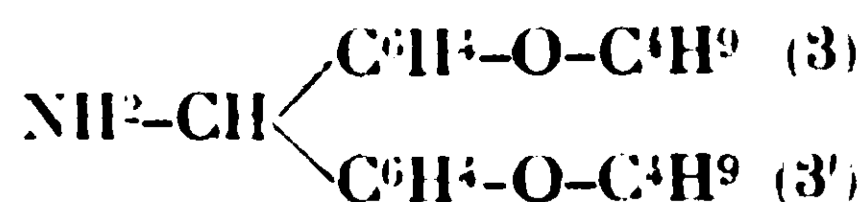
Analyse (oxime). — Subst., 0gr,2154 ; N 8cc,6 à 18° sous 754 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,54. — Calculé pour $C^{19}H^{23}O^{3}N$: N 0/0, 4,47.

Le *chlorhydrate* de la base fond à 230-231°, sa solubilité dans l'eau à 15° est de 0,365 0/0.

Analyse. — Subst., 0gr,2765 ; N 9cc,8 à 13° sous 768 mm, Trouvé : N 0/0, 4,22. — Calculé pour $C^{19}H^{26}O^{2}NCl$: N 0/0; 4,18.
Subst., 0gr,1305 ; $NO^{3}Ag$ *n*/10 ; 3cc,8. — Trouvé : Cl 0/0 10,33. — Calculé pour $C^{19}H^{26}O^{2}NCl$: Cl 0/0, 10,58.

Le *lactate* de dipropyloxy-3.3'-benzhydrylamine fond à 96,97°, sa solubilité dans l'eau à 15° est d'environ 2,5 0/0.

4. *3.3'-Dibutyloxybenzhydrylamine* :



Ce produit est préparé à partir de la dibutyloxy-3.3'-benzophénone, produit huileux jaunâtre ne cristallisant pas à la température ordinaire.

L'*oxime* fond à 74-95°.

Analyse. — Subst., 0gr,2345 ; N 8cc,5 à 18° sous 756 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,23. — Calculé pour $C^{21}H^{27}O^{3}N$: N 0/0, 4,10.

Le chlorhydrate de 3.3'-dibutyloxybenzhydrylamine fond à 186°, sa solubilité dans l'eau à 15° est de 0,12 0/0.

Analyse. — Subst., 0gr,2146 ; N 7cc,8 à 19° sous 747 mm. — Trouvé : N 0/0, 3,91. — Calculé pour $C^{21}H^{30}O^{2}NCl$: N 0/0, 3,85.

Subst., 0gr,059 ; $NO^{3}Ag$ *n*/10 ; 1cc,6. — Trouvé : Cl 0/0, 9,62. — Calculé pour $C^{21}H^{30}O^{2}NCl$: Cl 0/0, 9,76.

Etant donné le faible coefficient de solubilité dans l'eau de ce chlorhydrate j'ai préparé trois autres sels : l'azotate, l'acétate et le lactate. Seul le coefficient de solubilité de ce dernier est sensiblement plus élevé. L'azotate fond à 160°, sa solubilité dans l'eau à 15° est de 0,08 0/0.

L'acétate fond à 105°, sa solubilité dans l'eau est de 0,14 0/0. Le actate fond à 100-101°, sa solubilité est de 0,50 0/0.

III. — Benzhydrylamines polyalcoxylées.

Dans cette série je n'ai préparé qu'un seul dérivé, le tétraméthoxy-3.4.3'.4'-benzhydrylamine qui s'obtient comme les précédentes bases par réduction de l'oxime correspondante mais qui n'a été isolée que sous forme de chlorhydrate.

3.4.3'4'-Tétraméthoxybenzhydrylamine :



Le tétraméthoxybenzophénone nécessaire à la préparation de cette amine a été obtenue par condensation, en présence d'$AlCl^{3}$, du vératrol et du chlorure de vératryle, elle a déjà été décrite par Kostanecki et Tambor (21).

Son oxime décrite par Perkin et Weizmann (22) fond à 145° et fournit par réduction à l'amalgame de sodium la tétraméthoxy-3.4.3'.4'-benzhydrylamine dont ce chlorhydrate fond avec une légère décomposition à 242°. Solubilité dans l'eau à 15° : 1,68 0/0.

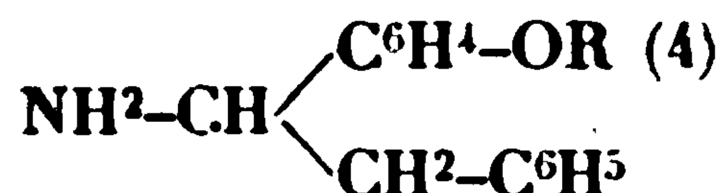
Analyse. — Subst., 0gr,2143 ; N, 7cc,9 à 17° sous 757 mm. — Trouvé N 0/0, 4,32. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^{4}NCl$: N 0/0, 4,18.

Subst., 0gr,1973 ; $NO^{3}Ag$ *n*/10, 5cc,7. — Trouvé : N 0/0, 10,37. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^{4}NCl$: Cl 0/0, 10,32.

(21) Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 4027.
(22) Perkin et Weizmann, *Journ. chem. Soc.*, t. **89**, p. 1649 ; *C. R.*. 1907, **407**.

IV. — Dérivés monoalcoylés de la diphényléthylamine.

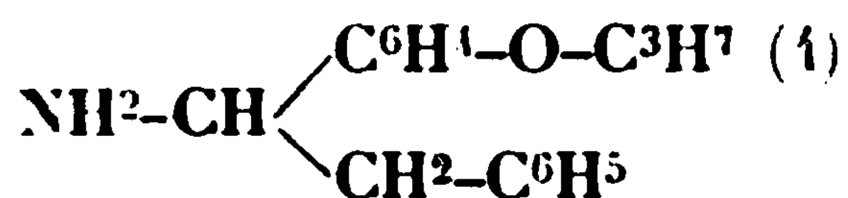
(Alcoxy-phénylbenzylméthylamines).



J'ai complété dans cette série l'étude entreprise par Torrès (23) sur la paraméthoxy et la paraéthoxyphénylbenzylméthylamine en préparant les divers homologues propylé, butylé, isopropylé, isobutylé et isoamylé.

Ces corps ont été fournis par la réduction des amines des alcoxydésoxybenzoïnes correspondantes. J'ai préparé ces cétones en faisant agir le chlorure de phénylacétyle sur les phénates d'alcoyle correspondants en présence de chlorure d'aluminium et en milieu sulfocarbonique. Les rendements obtenus diminuent à mesure qu'on s'élève dans la série. Quant à la réduction des oximes, la méthode de l'amalgame de sodium en milieu acétique ne m'a donné que des rendements inférieurs ; par contre, en effectuant cette réduction au moyen du sodium et de l'alcool absolu j'ai obtenu des rendements satisfaisants (40 à 50 0/0). Je décrirai les détails de cette opération au sujet de l'amine suivante :

1. *4-Propyloxyphénylbenzylméthylamine.*



Ce dérivé a été préparé à partir de la 4-propyloxydésoxybenzoïne.

4-Propyloxydésoxybenzoïne $C^3H^7O.C^6H^4.CO.CH^2.C^6H^5$. On ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium (1 mol.) dans une solution de chlorure de phénylacétyle (1 mol.) et de phénate de propyle (1 mol.) dans le sulfure de carbone.

La réaction a lieu à froid ; après addition de la totalité du chlorure d'aluminium, le dégagement de HCl se ralentissant on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de ce dégagement. Le produit de la réaction est décomposé ensuite par l'eau glacée et épuisé à deux reprises à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées à la soude au 1/10 et à l'eau puis séchées sur SO^4Na^2 anhydre. Après distillation elles laissent un résidu qui se prend en une masse cristalline brune. On triture cette dernière avec un peu d'alcool, on essore et on purifie par cristallisation dans l'alcool. P. F. 65-66°. Rendement : 75 0/0 de la théorie.

Cette cétone se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, très soluble dans le chloroforme, le benzène, assez soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans l'éther de pétrole.

Son oxime préparée suivant la méthode indiquée plus haut fond

(23) Torrès, *loc. cit.*

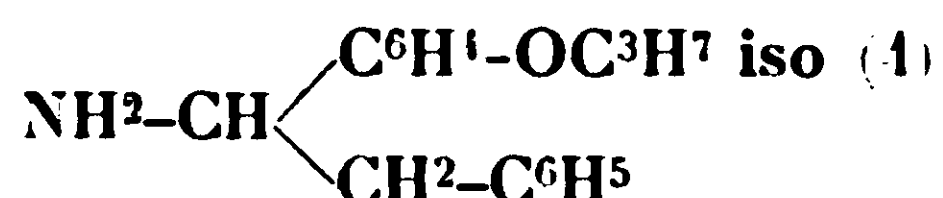
à 85-86° après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole et se présente sous forme de cristaux blancs très solubles dans l'éther, le chloroforme et l'acétone, solubles dans l'alcool et le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1876$; N à 19° sous 757 mm., $9^{cc},2$. — Trouvé : N 0/0, 5,42. — Calculé pour $C^{17}H^{14}O^2N$: N 0/0, 5,20.

Le *chlorhydrate* de l'amine obtenue par réduction de l'oxime purifié par cristallisation dans l'alcool absolu fond à 174-175°, sa solubilité dans l'eau à 15° est de 1,27 0/0.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr}.2312$; N, $9^{cc},9$ à 18° sous 752 mm. — Trouvé : N 0/0, 4.81. — Calculé pour $C^{14}H^{22}ONCl$: N 0/0, 4,81. — II. Subst., $0^{gr},1418$: NO^3Ag $n/10$, $5^{cc},4$. — Trouvé : Cl 0/0, 12,85. — Calculé pour $C^{17}H^{22}ONCl$: Cl 0/0, 12,37.

2. *4-Isopropyloxyphénylbenzylméthylamine.*



Son chlorhydrate fond à 206°. Il est préparé à partir de l'isopropyloxydésoxybenzoïne fusible à 103-104° et dont l'oxime fond à 111-112°.

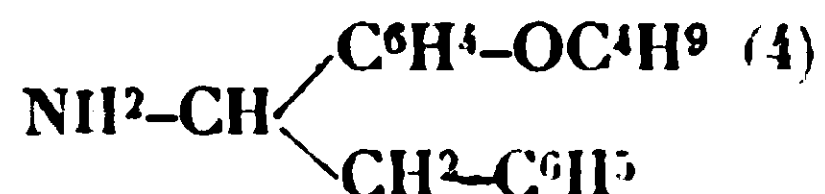
Analyse de l'acétone. — Subst., $0^{gr},2322$; CO^2, $0^{gr},6850$; H^2O, $0^{gr},1488$. — Trouvé : C 0/0, 80,45 ; H 0/0, 7,12. — Calculé pour $C^{17}H^{18}O^2$: C 0/0, 80,32 ; H 0/0, 7,08.

Analyse de l'oxime. — Subst., $0^{gr},2354$; N $11^{cc},10$ à 20° sous 757 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,35. — Calculé pour $C^{17}H^{19}O^2N$: N 0/0, 5,20.

Analyse da chlorhydrate. — Subst., $0^{gr},2143$; N $9^{cc},1$ à 16° sous 763 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,04. — Calculé pour $C^{17}H^{22}ONCl$: N 0/0, 4,81.

Subst., $0^{gr},2315$; NO^3Ag $n/10$, $8^{cc},1$. — Trouvé : Cl 0/0, 12,42. — Calculé pour $C^{17}H^{22}ONCl$: Cl 0/0, 12,37.

3. *4-Butyloxyphénylbenzylméthylamine.*



Son chlorhydrate fond à 181-182°. Cette base a été préparée à partir de la butyloxy-(4)-désoxybenzoïne fusible à 85-86° dont l'oxime fond à 99-100°.

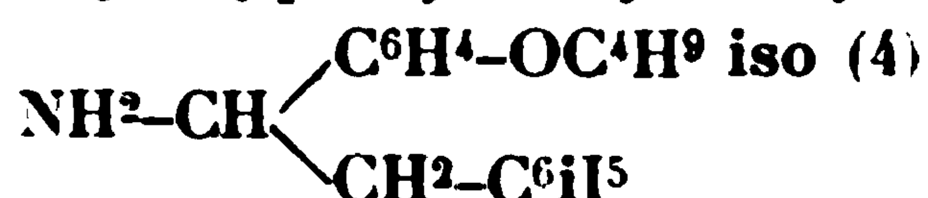
Analye de la cétone. — Subst., $0^{gr},2231$; CO^2, $0^{gr},6598$; H^2O, $0^{gr},1461$. — Trouvé : C 0/0, 80,65 ; H 0/0, 7,67. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O^2$: C 0/0, 80,55 : H 0/0, 7,56.

Analyse de l'oxime. — Subst., $0^{gr},2534$; N, $11^{cc},1$ à 12° sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,20. — Calculé pour $C^{18}H^{21}O^2N$: N 0/0, 4,94.

Analyse da chlorhydrate. — Subst., $0^{gr},2568$; N, $9^{cc},9$ à 14° sous 768 mm. — Trouvé : N 0/0 4,65. — Calculé pour $C^{17}H^{22}ONCl$: N 0/0, 4,57.

Subst., $0^{gr},1745$; NOAg $n/10$, $5^{cc},6$. — Trouvé : C 0/0, 1139. — Calculé pour $C^{17}H^{22}ONCl$: Cl 0/0, 11,47.

4. *Isobutyloxyphénylbenzylméthylamine.*



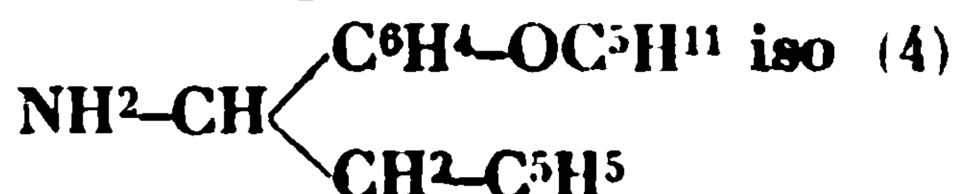
Cette amine a été préparée par réduction de l'oxime fusible à 96° formée par l'isobutyloxy-(4)-désoxybenzoïne qui fond elle-même à 62°. La base distille à 235-240° sous 30 mm. et fond à 48°. Son chlorhydrate fond à 196-197° et sa solubilité dans l'eau à 15° est de 0,96 0/0.

Analyse de la cétone. — Subst., $0^{gr},2352$; CO^2, $0^{gr},6958$; H^2O, $0^{gr},1592$. — Trouvé : Cl 0/0, 80,67 ; H 0/0, 7,52. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O^2$: C 0/0, 80,55 ; H 0/0, 7,56.

Analyse de l'oxime. — Subst., $0^{gr},1982$; N, $8^{cc},4$ à 18° sous 748 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,02. — Calculé pour $C^{18}H^{21}O^2N$: N 0/0, 4,94.

Analyse du chlorhydrate. — I. Subst., $0^{gr},1873$; N, $7^{cc},5$ à 17° sous 753 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,67. — Calculé pour $C^{18}H^{24}ONCl$: N 0/0, 4,54. — II. Subst., $0^{gr},2366$; NO^3Ag *n*/10, $7^{cc},5$. — Trouvé : Cl 0/0, 11,35. — Calculé pour $C^{18}H^{24}ONCl$: Cl 0/0, 11,41.

5. *4-Isoamyloxyphénylbenzylméthylamine.*



Cette base a été préparée à partir de l'oxime de l'isoamyloxy-désoxybenzoïne fusible à 88-89°, elle-même fusible à 57-58°.

Le chlorhydrate de cette base fond à 161°.

Analyse de la cétone. — Subst., $0^{gr},2134$; CO^2, $0^{gr},6332$ H^2O, $0^{gr},1524$. — Trouvé : C 0/0, 80,92 ; H 0/0, 7,88. — Calculé pour $C^{19}H^{22}O^2$: C 0/0, 80,85 ; H 0/0, 7,80.

Analyse de l'oxime. — Subst., $0^{gr},1976$; N, $8^{cc},3$ à 19° sous 751 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,97. — Calculé pour $C^{19}H^{23}O^2N$: N 0/0, 4,71.

Analyse du chlorhydrate. — Subst., $0^{gr},2341$; N, $18^{cc},9$ à 14° sous 751 mm. — Trouvé : N 0/0, 4,52. — Calculé pour $C^{19}H^{26}ONCl$: N 0/0, 4,39.

Subst., $0^{gr},2510$; NO^3Ag *n*/10, $7^{cc},7$. — Trouvé : Cl 0/0, 10,89. — Calculé pour $C^{19}H^{26}ONCl$: Cl 0/0, 10,07.

V. — Benzhydhylamines halogénées.

J'ai préparé et étudié dans cette série les dérivés chlorés et bromés en position méta et para en employant le même procédé que pour les dérivés alcoxylés.

1. *Chloro-3-benzhydrylamine.*



Le chlorhydrate de cette base fond à 275-276°, sa solubilité dans l'eau à 15° est de 2,21 0/0. Il est préparé à partir de la chloro-(3)-benxophénone dont l'oxime fond à 105-106°, puis à 132-133°.

Analyse. — Chlore ionisable (Charpentier et Volhard). Subst., $0^{gr},1142$; NO^3Ag *n*/10, $4^{cc},8$. — Trouvé : Cl 0/0, 13,91. — Calculé pour $C^{13}H^{13}NCl^2$: Cl 0/0, 13,97.

Chlore total (Baubigny et Chavanne). — Subst., 0gr,1142 ; NO^3Ag *n*/10, 8cc,9. — Trouvé : Cl 0/0, 27,56. — Calculé pour $C^{13}H^{12}NCl^2$. Cl 0/0, 27,94.

Azote. — Subst., 0gr,2144 ; N, 10 cc. à 15° sous 763 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,57. — Calculé pour $C^{13}H^{13}NCl^2$: N 0/0, 5,5.

2. *Chloro-(4)-benzhydrylamine.*



$NH^2CA(C^6H^5)-C^6H^4Cl$

Cette amine a été préparée à partir de la chloro-(4)-benzophénone (24) dont l'oxime a pu être isolée sous les deux formes stéréoisomères déjà décrites par Wegerhoff (25), l'un fusible à 93°, l'autre à 155-156°. L'amine distille à 245-250° sous 20 mm.

Son chlorhydrate est fusible à 268-269°. Sa solubilité dans l'eau à 15° est de 2,60 0/0.

Analyse. — Chlore ionisable. Subst., 0gr,1370 : NO^3Ag *n*/10, 5cc,5. — Trouvé : Cl 0/0, 14,17. — Calculé pour $C^{13}H^{13}NCl^2$: Cl 0/0,13,97.

Chlore total. — Subst., 0gr,126 ; NO^3Ag *n*/10, 10cc,7. — Trouvé : Cl 0/0. 27,91. — Calculé pour $C^{13}H^{13}NCl^2$: Cl 0/0, 27.95.

Azote. — Subst., 0gr,2831 ; N, 14cc,4 à 17° sous 752 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,92. — Calculé pour $C^{13}H^{13}NCl$: Cl 0/0, 5,51.

3. *Bromo-(3)-benzhydrylamine.*



$NH^2-CH(C^6H^5)-C^6H^4Br$

Cette base a été obtenue à partir de la bromo-(3)-benzophénone dont l'oxime préparée par Kottenhahn (26) existe sous deux formes isomères fondant l'une à 131°, l'autre à 148°. Le chlorhydrate fond à 263-264°, sa solubilité dans l'eau à 15° est de 3,60 0/0.

Analyse. — Chlore ionisable. Subst., 0gr,0875 ; NO^3Ag *n*/10, 3 cc. — Trouvé : Cl 0/0, 12,17. — Calculé pour $C^{13}H^{13}NBrCl$: Cl 0/0, 12,12.

Chlore + Brome. (Baubigny et Chavanne). — Subst., 0gr,1383 ; NO^3Ag *n*/10, 9cc,6. — Trouvé : Cl 0/0, 24.64. — Calculé pour $C^{13}H^{13}NBrCl$: Cl 0/0. 24.46.

Azote. — Subst., 0gr,2141, N 8cc,9 à 20° sous 758 mm. — Trouvé : N 0/0. 4.83. — Calculé pour $C^{13}H^{13}NBrCl$: N 0/0, 4,70.

4. *Bromo-(4)-benzhydrylamine.*

Le chlorhydrate de cette base fond à 261° avec décomposition. Sa solubilité dans l'eau à 15° est de 2,89 0/0. Il est obtenu à partir de la bromo-(4)-benzophénone dont l'oxime, préparée par Schaffer (27), a deux formes fusibles à 110-111° et à 165-166°.

Analyse. — Chlore ionisable. — Subst., 0gr,0943 ; NO^3Ag *n*/10, 10cc,42. — Trouvé : Cl 0/0, 12,42. — Calculé pour $C^{13}H^{13}NBrCl$: Cl 0/0, 12,23.

Chlore + Brome (Baubigny et Chavanne). — Subst., 0gr,1230 ; NO^3Ag *n*/10, 8cc,5. — Trouvé : Cl 0/0, 24,53. — Calculé pour $C^{13}H^{3}NBrCl$: Cl 0/0, 24,46.

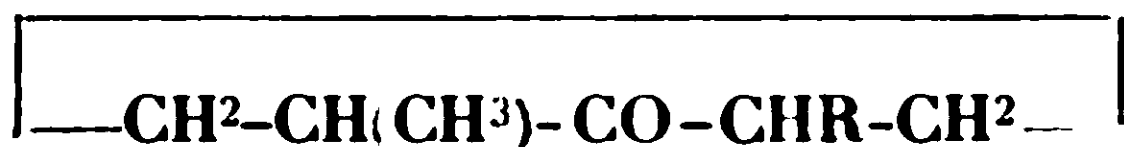
(Laboratoires de M. Tiffeneau : Hôpital Boucicaut et Faculté de Médecine.)

(24) Gomberg et Conb, *D. ch. G.*, t. **39**, p. 3274.
(25) Wegerhoff, *Lieb. Ann.*, t. **252**, p. 6.
(26) Kottenhahn, *Lieb. Ann.*, t. **274**, p. 170.
(27) Schaffer, *Lieb. Ann.*, t. **264**, p. 154.

N° 33. — Contribution à l'étude de la constitution des cyclanones (2° mémoire); par MM. R. CORNUBERT et Chr. BORREL.

(14.1.1930.)

Dans un précédent mémoire (1) nous avons indiqué que nous avions fait agir l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique sur sept cyclopentanones de formule générale :



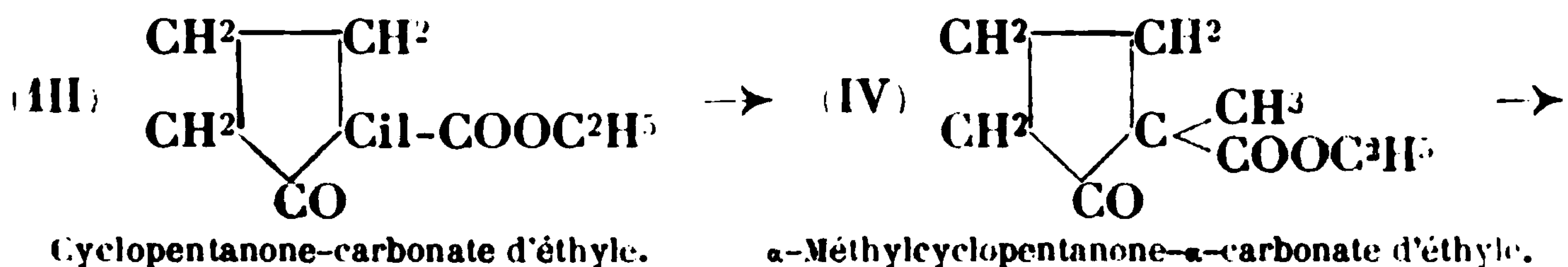
R ayant été successivement CH^3, C^2H^5, n-C^3H^7, iso-C^3H^7, n-C^4H^9, iso-C^4H^9, C^7H^7

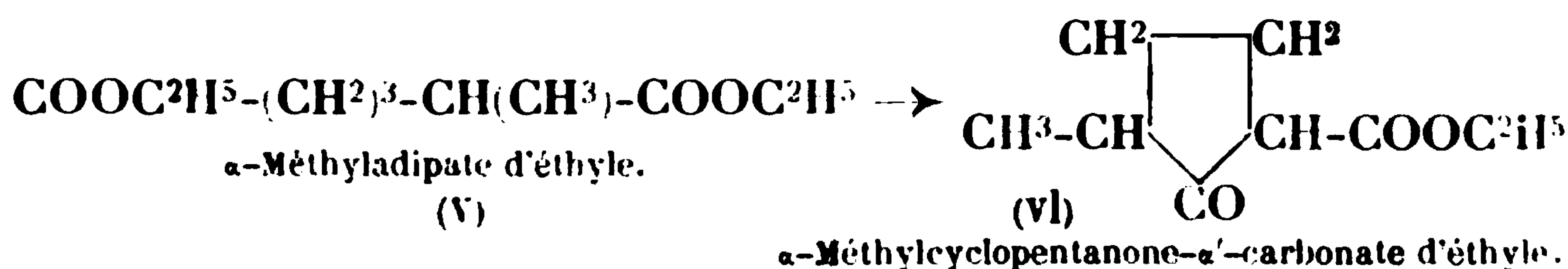
Nous allons décrire ici la préparation de ces sept cétones et les réactions de condensation avec la benzaldéhyde. Toutes ces substances ont été obtenues en particulier au départ de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle VI ; nous commencerons donc par indiquer la préparation de ce corps.

A. — Préparation de l'α méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle.

Le mode d'obtention utilisé par nous a été le suivant :







Ce mode d'obtention n'est donc pas nouveau ; mais, ayant eu besoin de grandes quantités de l'éther VI, nous avons réalisé une étude systématique de la plupart des réactions intermédiaires de façon à avoir le maximum de rendement dans le minimum de temps. Avec les modes opératoires qui suivent, on peut, en combinant convenablement les opérations, préparer en une semaine 150 gr. du corps cherché (VI) à partir de 400 gr. d'acide adipique par ces cinq opérations successives de rendements respectifs 82, 80, 95, 83 et 70 0/0.

1° *Acide adipique* (I). Cet acide a été préparé en suivant exactement

(1) R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 1148. — Sur le but réel du présent travail. Voir *C. R.*, 1929, t. 188, p. 798 et 919.

la technique indiquée par MM Bouveault et Locquin (2) qui consiste à oxyder le cyclohexanol par l'acide nitrique bouillant. 300 gr. de cyclohexanol nous ont ainsi fourni 200 gr. d'acide adipique pur soit un rendement de 50 0/0 environ.

2° *Adipate d'éthyle* (II). Pour éthérifier l'acide adipique nous avons utilisé le mode opératoire de M. van Rysselberge (3) en employant 150 ou 200 gr. d'acide adipique à chaque essai. Le mélange de 150 gr. d'acide adipique, de 150 gr. d'alcool à 95° et de 360 gr. de benzène est chauffé au reflux pendant 5 heures avec 60 gr. d'acide sulfurique. Après refroidissement la couche benzénique est décantée et neutralisée par une solution de carbonate de sodium à 10 0/0. Le benzène est chassé par distillation et le résidu est fractionné. Nous avons ainsi obtenu 170 gr. d'adipate diéthylique bouillant à 137° sous 21 mm., soit un rendement brut de 82 0/0, mais en tenant compte du fait que 1.500 gr. d'acide adipique ont permis de récupérer 250 gr. d'adipate acide, le rendement se trouve porté à 95 0/0 (M. van Rysselberge indique 91-92 0/0).

3° *Cyclopentanone-carbonate d'éthyle* (III). Pour cycliser l'adipate d'éthyle on peut utiliser ou l'amidure de sodium ou le sodium lui-même. L'un de nous, dans un travail réalisé en collaboration avec M. A. Haller, a obtenu l'éther cétonique avec un rendement de 70-80 0/0 en employant l'amidure (4). Cependant, pour des raisons de commodité, nous sommes revenus à la cyclisation au sodium.

Nous avons cyclisé jusqu'à 250 gr. d'adipate par opération, mais le traitement du dérivé sodé est nettement plus long et le rendement diminue lorsqu'on dépasse 200 gr. ; c'est par suite avec cette quantité que nous avons effectué la majeure partie des cyclisations. Pour ce qui est de la quantité de toluène, le rendement s'élève légèrement quand on dilue plus que l'ont fait Bouveault et Locquin ou van Rysselberge, de plus la réaction est alors plus facile à conduire. Quant à la quantité de sodium, il n'y a pas intérêt à en employer deux atomes pour une molécule d'adipate, une trop grande quantité de métal restant inattaqué et devant être détruit lors de la décomposition du dérivé sodé. Par contre si l'on utilise un atome de sodium, le rendement en éther cétonique baisse et l'on retrouve de l'adipate n'ayant pas réagi. En prenant un atome et quart nous sommes arrivés à porter le rendement en produit de premier jet jusqu'à 85 0/0, le rendement moyen étant de 82 0/0 pour cinq opérations effectuées dans les conditions qui suivent.

Mode opératoire. 400 cc. de toluène déthiophéné sec sont chauffés à l'ébullition avec 28 gr. de sodium dans un ballon de 2 litres surmonté d'un réfrigérant à boules. Quand le toluène bout, on agite vigoureusement le ballon afin de diviser finement le sodium fondu ; la température du toluène est alors ramenée aux environs de 60°. le sodium reste à l'état granulé. On ajoute à ce moment 200 gr. d'adipate et l'on chauffe lentement au bain de paraffine. Vers 80°, au moment où le sodium remonte de lui-même à la surface, la réaction devient très vive. Après 20 minutes de forte ébul-

(2) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 433 et suiv.
(3) Van Rysselberge, *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1926, t. 35, p. 310.
(4) A. Haller et Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 1726.

lition, le dérivé sodé se prend en une masse gagnant bientôt toat le ballon. On agite fortement de façon à diviser le produit et à remettre le sodium en réaction, jusqu'au moment où la masse est trop solide et adhère aux parois. On chauffe encore à 120-130° pendant une heure : un chauffage plus prolongé est inutile. Le dérivé sodé étant refroidi à 0° par de la glace, on le décompose par l'acide chlorhydrique froid à 10 0/0. Il est prudent de recouvrir le dérivé sodé d'une couche de toluène au moment de l'addition d'acide.

Quand tout le solide a disparu, on décante la solution toluénique, l'eau acide est encore battue au toluène qui est joint à la solution précédente. L'ensemble est lavé avec une solution saturée de carbonate de sodium qui élimine l'adipate acide formé et enlève la majeure partie de la coloration brune de la solution toluénique. Le toluène est chassé dans un vide partiel et le résidu est fractionné. Nous avons ainsi mis à profit une remarque de Zelinsky et Ouchakoff (5) qui séparent par fractionnement l'éther cétonique et l'adipate inaltéré, évitant ainsi le traitement à la potasse, traitement toujours long, ennuyeux à cause de l'odeur du produit, et dangereux pour l'éther cyclique s'il n'est pas fait à 0°. L'éther cherché bout à 114° sous 20 mm., nombre très légèrement supérieur à celui trouvé précédemment par l'un de nous (4).

4° *α-Méthylcyclopentanone-α-carbonate d'éthyle* (IV). La méthylation de l'éther précédent a été faite par action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de cet éther. Cette opération a déjà été exécutée par plusieurs auteurs. Ainsi, Bouveault prépare le dérivé sodé à la température ordinaire, chauffe pour parfaire la réaction, fait agir l'iodure à froid puis chauffe encore pour terminer l'opération; il déclare obtenir le dérivé méthylé avec un rendement théorique (6). Au contraire M. Haller et l'un de nous (4), effectuant entièrement à froid ces essais, déclarent que le rendement en produit méthylé est très variable d'une opération à l'autre sans cause apparente ; à côté d'opérations à rendement quantitatif, des expériences poursuivies conjointement, dans les mêmes conditions, avec des échantillons des mêmes matières premières, donnent, soit une coupure intégrale, soit un rendement de 10 à 60 0/0. M. van Rysselberge (3) qui opère lui aussi entièrement à froid, déclare également que le rendement en produit méthylé varie d'un essai à l'autre.

Pour trouver la cause de ces insuccès partiels, nous avons étudié l'influence des différents facteurs pouvant intervenir dans la réaction : 1° influence d'un excès de sodium ; 2° influence de la température de formation du dérivé sodé ; 3° influence de la vitesse d'addition de l'iodure dans le dérivé sodé ; 4° influence de la température au moment de l'addition de l'iodure.

Dans chaque essai nous avons méthylé 30 gr. de cyclopentanonecarbonate d'éthyle ; la quantité correspondante de sodium est 4gr,4, celle d'iodure de méthyle de 27,3 (nous en avons employé 27gr,5) ; la quantité théorique de produit méthylé à attendre est de 32gr,7.

(5) Zelinsky et Ouchakoff, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 484.

(6) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1899, t. 21, p. 1021. Cependant dans un autre travail (*Bull.*, 1908, t. 3, p. 441). Bouveault et Locquin déclarent obtenir un meilleur rendement en opérant à froid.

Tous les essais ont été faits en double ; le sodium a toujours été pesé au centigramme. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I (la réaction secondaire à craindre est la coupure du dérivé méthylé en α-méthyladipate d'éthyle) :

Tableau I.

Essai N°	Poids de Na (en gr.)	Temps d'addition de l'iodure (en heures)	Températures de sodation	Températures de méthylation Min.	Températures de méthylation Max.	Obtenu produit méthylé (en gr.)	Obtenu produit de coupure (en gr.)
1	4,2	4	— 18	— 18	+ 12	27,7	0
2	4,4	4	— 18	— 18	+ 12	28	1,2
3	4,6	4	— 18	— 18	+ 10	19,5	11
4	4,8	4	— 18	— 18	+ 10	9,7	18,5
5	4,2	4	Min. + 20 Max. + 40	— 18	+ 10	21,5	5,0
6	4,2	Instantané	— 18	— 18	+ 12	30,4	0,5
7	4,4	instantané	— 18	— 18	+ 12	29,0	1,5
8	4,2	Instantané	— 18	+ 20	+ 55	30,0	0,5

De ces expériences il résulte : 1° que le moindre excès d'éthylate de sodium abaisse notablement le rendement (essais 1, 2, 3, 4) ; 2° que le dérivé sodé doit être fait à basse température ; eu effet l'addition de l'éthylate à l'éther à soder provoque un dégagement de chaleur qui produit un commencement de coupure de l'éther (essai 5). Sur ce point nous sommes donc en désaccord avec Bouveault qui termine sa sodation à chaud et déclare ne pas observer de coupure ; 3° on peut ajouter sans inconvénient l'iodure en une seule fois au dérivé sodé refroidi (essais 6 et 7).

Enfin dans un essai l'iodure a été ajouté à la température ordinaire au dérivé sodé préparé à — 15° ; la méthylation s'est produite aussitôt avec un fort dégagement de chaleur ; le rendement en produit méthylé a cependant été presque théorique. De ces observations nous avons tiré le mode opératoire suivant que nous avons appliqué à la méthylation de près de 2 kgr. d'éther cétonique III par fractions de 30 à 50 gr. ; nous avons toujours obtenu un rendement moyen de 95 0/0.

Mode opératoire. (Le sodium est pesé à la balance de précision). Pour une prise d'essai de 30 gr., on pèse 4gr,3 de sodium qu'on dissout dans 100 cc. d'alcool absolu ; la solution est alors refroidie à — 15° dans un mélange réfrigérant ; on ajoute à ce moment l'éther

cétonique mélangé à 50 cc. d'alcool également refroidi. Le dérivé sodé ne tarde généralement pas à se prendre en masse ; on laisse ainsi au repos pendant une heure à — 15°, puis on verse en une seule fois 27gr,5 d'iodure de méthyle. On abandonne à soi-même pendant une nuit ; le lendemain, le dérivé sodé est complètement dissous. On précipite dans un excès d'eau et l'on épuise au benzène. La solution benzénique est battue à la potasse à 10 0/0 refroidie à 0° pour éliminer l'éther cétonique III qui n'a pas réagi, puis à l'acide sulfurique à 10 0/0, enfin au carbonate de sodium de même concentration. Le benzène est distillé et le résidu est fractionné.

Nous avons généralement réalisé 5 essais simultanément et les avons réunis après une nuit de contact ; la majeure partie de l'alcool était chassée dans un vide réduit au bain-marie à 30° ; nous précipitions alors par l'eau. En opérant ainsi nous n'avons jamais observé de coupure et le traitement ultérieur était simplifié.

Nous avons encore essayé, par raison d'économie, de méthyler au sulfate de méthyle mais le résultat n'a pas été très encourageant. La méthylation est très lente à froid et comme il est alors nécessaire de chauffer, l'éther cétonique se coupe. De 30 gr. de ce dernier nous avons obtenu, dans trois expériences, de 7 à 8 gr. de dérivé méthylé, rendement de l'ordre de grandeur de celui déjà obtenu dans des essais identiques (1).

5° α-*Méthyladipate d'éthyle* (V). Ce corps s'obtient par action de l'éthylate de sodium sur l'α-méthylcyclopentanone-α-carbonate d'éthyle. Bouveault et Locquin (2) ont indiqué de chauffer en vase clos à 140-150° pendant 6 heures ; par contre l'un de nous en collaboration avec M. Haller (1) a montré qu'il suffisait d'opérer au bain marie bouillant à la pression ordinaire, en chauffant pendant 16 heures. Nous avons repris cette réaction et avons vérifié qu'il n'est nullement nécessaire de prolonger ainsi l'opération. Le tableau II résume les essais réalisés.

TABLEAU II.

Essai N°	Poids d'éther méthylé à couper	Na	Alcool	Durée d'ébullition	Obtenu	
					produit inaltéré	α-méthyl-adipate
	gr	gr	cc		gr	gr
I	20	0,25	50	8 h	0	21
II	20	0,25	50	4	0	21
III.......	20	0,25	50	30 min	7,5	12,5
IV.......	20	0,25	50	1 15	0	23
V	40	0,25	50	1 15	20,2	21,5
VI.......	40	0,25	50	2	13,2	30

Il résulte de nos expériences qu'il ne faut pas porter la quantité de sodium à une valeur inférieure à 0gr,25 par 20 gr. d'éther à

couper et qu'une ébullition d'une heure et quart est grandement suffisante à la pression atmosphérique pour provoquer une coupure intégrale (7). Nous avons donc opéré comme suit.

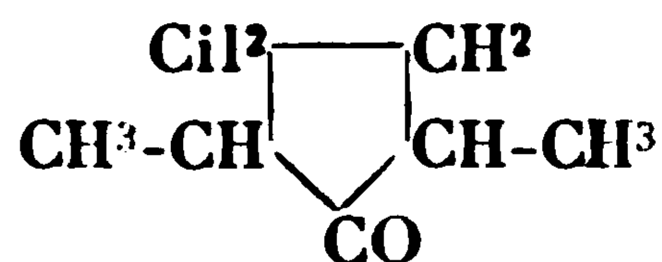
Mode opératoire. 5 gr. de sodium sont dissous dans 250 cc. d'alcool absolu ; on ajoute 250 gr. d'éther cyclique méthylé et l'on chauffe au bain-marie. Vers 70° le liquide se trouble et devient légèrement jaune; on fait bouillir au reflux pendant 1 h. 30 puis on précipite par l'eau. On épuise au benzène ; après neutralisation le benzène est chassé et le résidu est fractionné. On obtient ainsi 260 gr. d'α-méthyladipate passant à 133-134° sous 18 mm. à côté d'un résidu de 5 gr. Le rendement est ainsi de 83 0/0.

6° *α-Méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle* (VI). L'éther cétonique cherché a été préparé par cycllsation au sodium, de l'α-méthyladipate d'éthyle en utilisant le mode opératoire précédemment indiqué pour la cyclisation de l'adipate d'éthyle. Nous avons obtenu un rendement moyen de 70 0/0 pour une dizaine d'opérations.

B. — Préparation des cyclopentanones substituées et action de la benzaldéhyde sur ces dernières sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Au départ de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle (VI) nous avons préparé les α-méthyl-α'-alcoyl-(ou aryl)-cyclopentanones par alcoylation (ou arylation) et décarboxéthylation. Dans certains cas, cependant, nous avons également utilisé d'autres méthodes.

I. — *α-Méthyl-α'-méthylcyclopentanone* :



Cette cétone a déjà été combinée à l'aldéhyde benzoïque molécule à molécule (4) ; elle a fourni une combinaison tétrahydropyronique fondant à 127° soit 129,5 (corr.) avec un rendement de 66 0/0 calculé d'après la quantité d'aldéhyde mise en œuvre.

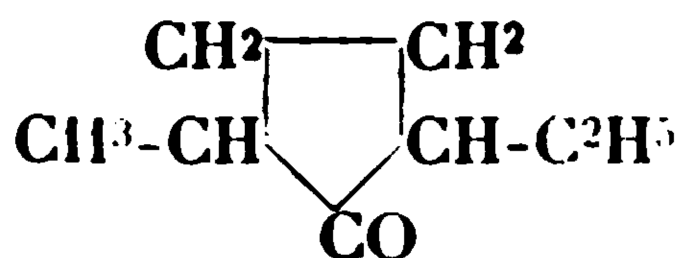
Nous avons recommencé cette condensation en employant 2 mol. d'aldéhyde pour une de cétone afin de pouvoir faire des comparaisons avec les homologues supérieurs. 5 gr. d'α.α'-diméthylcyclopentanone ont été condensés à 9gr,5 de benzaldéhyde ; après 10 heures de contact, le mélange s'est pris en masse. Par le traitement habituel, et par cristallisation dans l'alcool, nous avons obtenu 10gr,5 de combinaison tétrahydropyronique fondant à 127° (n. c.). Par une série de cristallisations nous avons vérifié l'homogénéité du produit (8), toutes les fractions isolées ont fondu à 127°. Le rendement

(7) Ces résultats sont tout à fait en accord avec de précédentes données de Dieckmann, *L. Ann.*, 1901, t. 317, p. 69.

(8) Par contre, d'après l'un de nous, la tétrahydropyronique de l'α.α'-diméthylcyclohexanone n'est pas toujours homogène (R. Cornubert, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 585).

a été de 73 0/0 en produit solide ; à côté de ce dernier nous avons obtenu $3^{gr},2$ d'une matière visqueuse incristallisable.

II. *α-Méthyl-α'-éthylcyclopentanone* :



Nous avons tout d'abord préparé l'α-méthyl-α'-éthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle par action de l'iodure d'éthyle sur le dérivé sodé de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle. Nous avons ensuite décarboxéthylé ce composé par l'acide chlorhydrique dilué.

A. *Ethylation*. Contrairement à la métbylation cette opération n'est pas complète à froid, comme nous l'avons constaté dans deux expériences où nous avons obtenu un rendement de 30 0/0 environ en produit éthylé. Comme il est nécessaire de chauffer pour avoir une éthylation complète, il faut éviter soigneusement le moindre excès de sodium qui couperait l'éther cétonique cyclique. Après plusieurs essais nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant :

Le dérivé sodé de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle est préparé à la façon habituelle en versant de l'éther cétonique dans l'éthylate à —15° ; la prise en masse est instantanée. Pour 34 gr. d'éther cétonique méthylé nous avons pris $4^{gr},4$ de sodium (la théorie est de 4,6). Après deux heures d'abandon à — 15°, la quantité calculée d'iodure d'éthyle majorée de 10 0/0 a été ajoutée. On laisse pendant 6 heures à la température ambiante puis on chauffe à douce ébullition pendant 4 heures. Le produit de la réaction, versé dans un excès d'eau, est épuisé au benzène ; la solution benzénique est débarrassée de l'éther cétonique n'ayant pas réagi par battage avec une solution froide de potasse à 10 0/0. On neutralise ensuite par l'acide sulfurique à 10 0/0 et le carbonate de sodium à 10 0/0 ; on chasse le solvant et fractionne le résidu. Nous avons ainsi recueilli 2 gr. de matière au-dessous de 130° sous 25 mm. tandis que 36 gr. ont distillé rigoureusement entre 130 et 131° sous 28 mm., soit un rendement de 95 0/0 en produit pur ($n_D^{23} = 1,4477$). *Analyse*. — Trouvé : H 0/0, 9,27 ; C 0/0, 66,40. — Calculé pour $C^{11}H^{18}O^3$: H 0/0, 9,09 ; C 0/0, 66,66. Au cours des premiers essais nous avons obtenu le produit de coupure de cet éther cétonique : l'α-méthyl-α'-éthyladipate d'éthyle, $Eb_{15} = 136\text{-}137°$ ($n_D^{17} = 1,4290$). *Analyse*. — Trouvé : H 0/0, 9,87 ; C 0/0, 63,54. — Calculé pour $C^{13}H^{24}O^4$: H 0/0, 9,83 ; C 0/0, 63,93.

B. *Décarboxyéthylation*. 42 gr. d'éther éthylé sont mis à bouillir au reflux pendant 6 heures avec 150 cc. d'acide chlorhydrique concentré dilué de 300 cc. d'eau en ajoutant quelques grammes de pierre ponce fine pour créer une forte agitation et pour favoriser le contact des produits pendant l'ébullition. Après le traitement habituel on obtient par fractionnement 19 gr. d'un liquide à odeur très

fraîche passant entre 165° et 170° sous 750 mm. à côté de 8 gr. d'éther cétonique n'ayant pas été saponifié. En tenant compte de ce produit récupéré, le rendement en cétone brute est de 88 0/0. En réunissant les fractions identiques de plusieurs décarboxéthylations on isole finalement la cétone pure qui distille à 164-165° sous 750 mm. *Analyse.* — Trouvé: H 0/0, 11,01; C 0/0, 76,32. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: H 0/0, 11,11; C 0/0, 76,19. — *Constantes.* — d_{12} = 0,900. n_D^{22} = 1,4360 soit n_D^{12} = 1,4400. R. M_D. — Calculé : 36,95. — Trouvé : 36,9. Cette α-méthyl-α'-éthylcyclopentanone possède une odeur fraîche et camphrée.

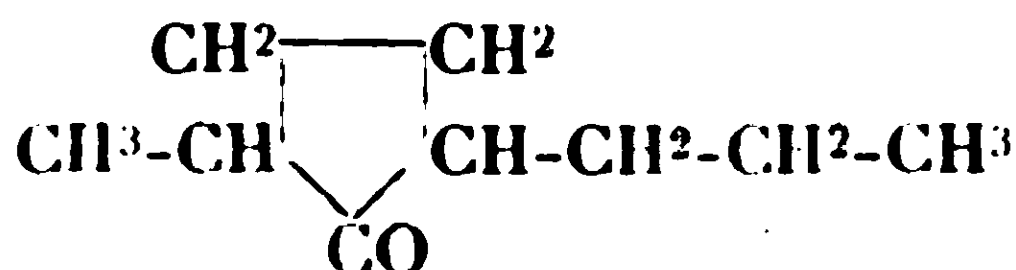
C. *Condensation avec la benzaldéhyde.* 5 gr. de cétone (1 mol.) ont été condensés à la façon ordinaire avec 8gr,5 de benzaldéhyde (2 mol.); après 24 heures de contact, le produit était visqueux, mais ne laissait pas percevoir de cristaux. Après le traitement habituel le produit ainsi obtenu, liquide brun clair, a été repris à l'alcool à 95°; une quantité abondante de solide s'est déposée. Après essorage de ce dernier, la solution alcoolique par évaporation spontanée a continué à précipiter : les cristaux ont été séparés à plusieurs reprises jusqu'à apparition d'un résidu résineux. Le résidu incristallisable, séché, pesait 3gr,5 tandis qu'il a été obtenu 7gr,5 de pyronique solide. Après plusieurs cristallisations, cette dernière a fondu à 98-99° (n. c.); c'est un solide blanc très peu soluble dans l'alcool froid mais soluble dans l'alcool chaud. *Analyse.* — Trouvé : H0/0, 7,63, C0/0, 82,32. — Calculé pour $C^{22}H^{24}O$: H 0/0, 7.50, C 0/0, 82,50. Le rendement en pyronique a été de 59 0/0.

Comme nous l'avons déjà indiqué (1), l'homologue isopropylé, à côté d'une tétrahydropyronique a fourni aussi un corps ayant la composition d'une combinaison benzylidénique. Nous avons en conséquence cherché à déceler pareille combinaison avec cette cétone méthyléthylée. Par suite nous avons répété la condensation avec 10 gr. de méthyléthylcyclopentanone et 17 gr. d'aldéhyde. Le produit de la réaction, par distillation fractionnée, a donné les portions suivantes (sous 28 mm).

x-120	traces	240-270 (palier à 267°).	15 gr.
120-240	4gr,5	Résidu	2

La portion 240-270 nous a fourni, par reprise à l'alcool, une grande quantité de tétrahydropyronique. La fraction 120-240 redistillée, a donné 2 gr. d'un liquide huileux passant à 160-170° sous 15 mm. Après 15 jours d'abandon et malgré plusieurs reprises par différents solvants, cette huile n'a pas donné de cristaux.

III. — *α-Méthyl-α'-propyl-cyclopentanone.*



Cette cétone a été obtenue en allylant l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle, transformant catalytiquement le groupe

ailyie en groupe propyle et en décarboxéthylant soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'eau de baryte à l'ébullition.

A. *Allylation.* — Le dérivé sodé de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle préparé à — 15°, est additionné après 4 heures de repos, de la quantité calculée de bromure d'allyle majorée de 10 0/0; en abandonnant à soi-même, le dérivé sodé disparaît peu à peu. En chauffant finalement au bain-marie pendant 3 heures, la réaction est complète. Après précipitation par l'eau, le dérivé allylé a été isolé de la même façon que le dérivé éthylé. A partir de 34 gr. d'éther cétonique méthylé nous avons obtenu 34 gr. d'un liquide passant à 138-139 sous 28 mm. qui, par distillation, a présenté le point d'ébullition 131° sous 22 mm. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 8,59; C 0/0, 68,32. — Calc. pour $C^{12}H^{18}O^3$: H 0/0, 8,51 : C 0/0, 68,57. — *Constantes.* — $d_{25,5} = 1,0017$, $n_D^{25,5} = 1,4565$. R. M. tr. : 56,9 Calc. : 56,5.

B. *Hydrogénation du groupe allyle.* — 25 gr. d'α-méthylcyclopentanone-α'-allyl-α'-carbonate d'éthyle mélangés à 150 cc. d'alcool ont été agités en atmosphère d'hydrogène avec 2gr,5 de nickel formique à une température de 65° environ; le produit a absorbé la quantité voulue d'hydrogène. Le produit ainsi obtenu a passé en totalité à 135° sous 21 mm. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 9,40 ; C 0/0, 67,66. Th. pour $C^{12}H^{20}O^3$: H 0/0, 9,43; C 0/0, 67,92. — *Constantes.* — $d_{22} = 0,9912$, $n_D^{22} = 1,4472$. R. M. tr. : 57,2. Calc. : 57,0.

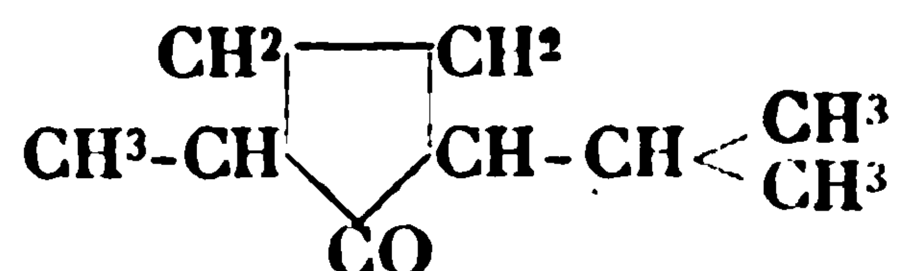
C. *Décarboxéthylation.* 1° *Par l'acide chlorhydrique.* — En faisant bouillir le dérivé propylé avec l'acide chlorhydrique dilué pendant 14 heures dans les mêmes conditions que pour le dérivé éthylé, la cétone a été obtenue avec un rendement de 81 0/0 en tenant compte du dérivé propylé récupéré ; elle a distillé à 88-89° sous 28 mm.

2° *Par l'eau de baryte.* — En faisant bouillir pendant 5 heures au reflux 30 gr. d'éther propylé avec 300 cc. d'eau contenant 60 gr. de baryte anhydre, nous avons isolé 14 gr. de cétone passant à 78-79° sous 18 mm. et retrouvé 5 gr. de matière première inaltérée. La cétone a été engendrée avec un rendement de 70 0/0, qui se trouve porté à 87 0/0 en tenant compte du dérivé propylé récupéré.

Cette méthylpropylcyclopentanone possède les constantes suivantes : $Eb_{18} = 78-79°$, $d_{18,5} = 0,889$, $n_D^{18,5} = 1,4405$. R. M. tr. : 41,5. Calc. : 41,5. C'est un liquide mobile d'odeur très agréable rappelant un peu celle de la thuyone. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 11,75 ; C 0/0, 76,92. — Calc. pour $C^9H^{16}O$: H 0/0, 11,42; C 0/0, 77,14.

D. *Condensation avec la benzaldéhyde.* — La condensation de 5 gr. de cétone (1 mol.) avec la quantité calculée de benzaldéhyde (2 mol.) soit 7gr,6 par l'acide chlorhydrique sec, a donné, après le traitement habituel, un liquide huileux précipitant par reprise à l'alcool. Le solide isolé a fondu à 116-116°5, (n. c.). *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 7,89; C 0/0, 82 50. — Calc. pour $C^{23}H^{26}O^2$: H 0/0, 7,78; C 0/0, 82,63. Cette tétrahydropyronique s'est donc formée avec un rendement de 59 0/0. A côté de ce solide, nous avons trouvé également une huile incristallisable pesant 3gr,5 qui, par redistillation, n'a pas permis d'isoler de benzylidénique.

IV. — *α-Méthyl-α'-isopropyl-cyclopentanone.*



Cette cétone a été préparée de deux manières différentes : 1° Par condensation de l'acétone et de l'α-méthylcyclopentanone et hydrogénation du dérivé isopropylidénique ainsi engendré; 2° par isopropylation de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle et décarboxéthylation.

1° *A partir de l'isopropylidèneméthylcyclopentanone.*

A. *Préparation de l'α-méthylcyclopentanone.* — Cette cétone a été obtenue par décarboxéthylation de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle. Cette opération a été réalisée tout d'abord en chauffant pendant 6 heures une partie d'éther cyclique avec un peu moins de 2 parties d'acide chlorhydrique concentré; le rendement a été de 68 0/0. M. Van Rysselberge (3) accusant un rendement de 86 à 90 0/0 en cétone pure en chauffant au reflux pendant 8 heures 50 gr. d'éther cyclique avec 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré additionné de 200 cc. d'eau, nous avons adopté son mode opératoire, mais nous avons limité le chauffage à 3 h. 30; nous avons eu ainsi un rendement de 81 0/0. Cette α-méthylcyclopentanone distille à 136-137°.

B. *Condensation avec l'acétone.* — Dans un premier essai de préparation de l'α-méthyl-α'-isopropylidènecyclopentanone, nous avons suivi le mode opératoire indiqué par Bouveault (9), mais en remplaçant l'éthylate de sodium par le méthylate, ce dernier corps nous ayant donné déjà des résultats intéressants. Le mélange de 15 gr. d'α-méthylcyclopentanone et de 75 gr. d'acétone a été additionné de 70 gr. de méthylate de sodium dilué contenant $3^{gr},5$ de ce métal. Le mélange a été fait à —10° et abandonné à 0° dans une glacière pendant 5 jours. Le liquide s'est coloré en rouge; on l'a alors versé dans un excès d'eau acidulée. Par épuisement à l'éther et finalement fractionnement du produit engendré nous avons isolé 10 gr. du corps cherché, liquide bouillant à 98-99° sous 25 mm., soit un rendement de 48 0/0 contre 50 annoncé par Bouveault.

Toutefois le rendement a été porté à 73 0/0 en opérant de la façon suivante : 25 gr. d'α-méthylcyclopentanone sont mélangés à 75 gr. d'acétone; le méthylate étant à la même concentration que dans l'essai précédent, la durée de contact a été portée à 15 jours. Nous avons ainsi obtenu 26 gr. de dérivé isopropylidénique passant à point fixe et ayant un indice de réfraction de $n_D^{13} = 1,4865$ après plusieurs distillations.

C. *Hydrogénation en cétone isopropylée.* — Le dérivé isopropylidénique a été très facilement hydrogéné par un nickel formique à

(9) BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, 1900, t. **23**, p. 161.

60° dans l'alcool (méthode de Brochet) : le volume calculé d'hydrogène a été fixé. Après plusieurs distillations nous avons obtenu l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone passant à point fixe à 178-179° ($n_D^{18} = 1,1122$). Cette substance a déjà été obtenue par divers auteurs qui ont utilisé différentes méthodes ; le tableau III résume les resultats précédemment acquis.

TABLEAU III.

Point d'ébullition	Semicarbazone F :	Oxime F :	n_D	d	
184-185	193-195 198-199	77-78	1,440 (à 20°)	0,8875 (à 20°)	Wallach (10)
180-181	203-204	liquide		0,9419 (à 14°)	Martine (11)
184-185	196-197	79	1,4389	0,887	Semmler (12)
181-186	193-194,5				Kötz et Schüler (13)
182-183	197-198	78			Godchot (14)

Nous avons préparé la semicarbazone à froid en suivant les indications de Martine ; elle a fondu à 197-198° en introduisant le tube à point de fusion dans l'acide sulfurique préalablement porté à 190°.

D. *Condensation avec l'aldéhyde benzoïque.* — Nous avons traité 10 gr. de cétone par 15gr,2 de benzaldéhyde ; le mélange, après saturation par l'acide chlorhydrique, devenu très rouge, est resté très fluide, même après 24 heures de contact. Après traitement au carbonate de sodium et à la potasse alcoolique (10 gr. de potasse dans 150 cc. d'alcool), le produit a été versé dans un excès d'eau et épuisé au benzène. Après neutralisation de la solution benzénique et élimination du solvant, le résidu a été fractionné sous 13 mm. :

80-90 (A)...... 4gr,5
90-150 (B)...... traces
150-170 (C)...... 4gr,7
170-230 (D)...... 6gr,3
Résidu.......... 4gr,5

Après le traitement à la potasse, les eaux de précipitation ont fourni quelques grammes d'acide benzoïque par acidification.

La fraction A est un mélange de cétone et d'aldéhyde n'ayant pas réagi.

La fraction C qui constituait un liquide mobile, s'est prise spontanément au bout de 10 jours, en un magma de fins cristaux.

(10) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1903, t. **327**, p. 136.
(11) MARTINE, *Ann. Chim. et Phys.*, 1904, t. **3**, p. 94.
(12) SEMMLER, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 238.
(13) KÖTZ et SCHULER, *Lieb. Ann.*, 1906, t. **350**, p. 227.
(14) GODCHOT, *Bull. Soc. chim.* (1913), t. **13**, p. 600.

Ces derniers, très facilement solubles dans l'alcool, ont donné 2 gr. d'un corps fondant à 61°,5. L'analyse montre que ce corps a la composition d'une benzylidénique : Trouvé : H 0/0, 8,81 ; 8,89 ; C 0/0, 83,86 ; 84,21. — Calc. pour $C^{16}H^{20}O$: H 0/0, 8,77 ; C 0/0, 84,21.

La fraction D était un liquide visqueux jaune ; elle s'est prise spontanément en masse au bout de 48 heures. Traité par l'alcool, ce liquide a très facilement donné un solide blanc d'aspect sableux, très peu soluble dans l'alcool froid, mais soluble à chaud dans ce solvant. Nous avons obtenu 3gr,5 de ce corps qui a fondu à 125°,5 (n. c.) ; c'est la tétrahydropyronique de l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 8,04 ; C 0/0, 82,79. — Calc. pour $C^{23}H^{26}O^2$: H 0/0, 7,78 ; C 0/0, 82,63.

2° *A partir de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle.*

Ce résultat inattendu dans l'action de l'aldéhyde benzoïque, nous a fait préparer la méthylisopropylcyclopentanone par une autre méthode pour examiner de nouveau le comportement de cette cétone vis-à-vis de la benzaldéhyde ; nous l'avons isolée par la méthode générale qui nous a permis d'atteindre les homologues inférieurs.

A. *Isopropylation.* — L'éther isopropylé a été obtenu en modifiant légèrement la méthode indiquée par Bouveault et Locquin (2). Ces auteurs font agir l'iodure d'isopropyle sur le dérivé sodé de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle à l'autoclave à 100° puis à 150° pendant 6 heures ; ils annoncent un rendement de 70 0/0. Nous avons constaté qu'il suffisait de faire la réaction en tube scellé à 100° pour obtenir le dérivé cherché avec un rendement de 75 0/0 en produit pur.

Il est très important de ne pas dépasser la quantité calculée de sodium pour faire le dérivé sodé ; l'éthylate de sodium est préparé dans le tube-laboratoire, on y verse le mélange éther cyclique méthylé-iodure d'isopropyle refroidi à —15° ; le dérivé sodé se prend vite en masse, on scelle le tube et l'on chauffe à 100° pendant 8 heures. A ce moment le contenu du tube est précipité dans un excès d'eau ; on épuise au benzène, la solution benzénique est battue à la potasse à 10 0/0 froide (0°) ; après neutralisation, on chasse le benzène. L'éther isopropylé passe à 126-127° sous 14 mm. ($n_D^{14,5} = 1,4445$).

B. *Décarboxéthylation.* — L'ébullition du dérivé isopropylé avec l'acide chlorhydrique ne conduit pas à la cétone cherchée ; l'éther cétonique reste inaltéré. Au contraire, en utilisant la potasse alcoolique à l'ébullition on obtient l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone à côté d'une certaine quantité d'acide méthylisopropyladipique : l'action de 200 cc. de potasse alcoolique à 10 0/0 sur 30 gr. d'éther isopropylé à l'ébullition pendant 7 heures, a donné 9 gr. de cétone et 7 gr. d'acide méthylisopropyladipique, corps déjà obtenu par Martine (10) et Bouveault et Locquin (2). La méthylisopropylcyclopentanone ainsi obtenue bouillait à 178° et présentait les constantes suivantes : $d_{15} = 0,891$, $n_D^8 = 1,4490$.

C. *Condensation avec l'aldéhyde benzoïque.* — 7 gr. d'α-méthyl-

α'-isopropyl-cyclopentanone ainsi préparée ont été condensés avec 10gr,6 de benzaldéhyde en suivant le mode opératoire indiqué à propos de la cétone d'hydrogénation. Le fractionnement final sous 10 mm. a donné les portions suivantes :

80-90..........	4gr,5	160-230 (B)......	4gr,1
90-150..........	traces	Résidu..........	3gr,5
150-160 (A)......	3gr,7		

La fraction A s'est de suite prise en masse et a fourni des cristaux fondant à 61°,5. La portion B reprise à l'alcool chaud, a déposé rapidement à froid des cristaux incolores fondant à 125°,5. Deux essais de fusiou à l'épreuve du mélange faits avec les solides correspondants obtenus avec la cétone d'hydrogénation, ont donné respectivement 61°,5 et 125°,5 prouvant ainsi l'identité des corps isolés dans les deux condensations. La cétone obtenue par la seconde méthode se comporte donc de la même façon que la cétone d'hydrogénation; les deux corps fondant à 61°,5 et 125°,5 sont même obteuus respectivement pour les mêmes quantités dans l'une et l'autre opérations.

Cette substance fondant à 61°,5 ne peut *a priori* être qu'une benzylidénique. Elle pourrait correspondre à cinq formules possibles; le point d'attache du reste benzaldéhydique peut-être en ω (dans le CH^3), en ω' (dans le C^3H^7), en β ou β'; enfin cette combinaison benzylidénique peut être celle de l'α-méthyl-α-isopropylcyclopentanone (15). Les laits connus ne peuvent faire penser qu'à cette dernière, aussi des expériences se poursuivent-elles actuellement pour la reproduire. En admettant cette dernière constitution il y aurait transposition au cours de la condensation avec l'aldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou au cours du traitement ultérieur sous l'influence de la potasse, car la méthode de préparation du premier échantillon de cétoue et l'identité des résultats obtenus dans les deux cas, excluent toute idée de transposition au cours des préparations à moins d'admettre un équilibre entre l'α-méthyl-α'-isopropyl- et l'α-méthyl-α-isopropylcyclopentanones.

Il faut noter encore que la condensation de l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentauone et de l'aldéhyde benzoïque, a présenté une autre singularité; des sept cyclopentanones qui font l'objet de ce mémoire, la cétone isopropylée a été la seule pour laquelle il a été possible de retrouver une quantité relativement importante de cétoue inaltérée. elle est donc celle qui a présenté la plus faible tendance à la combinaison avec l'aldéhyde benzoïque.

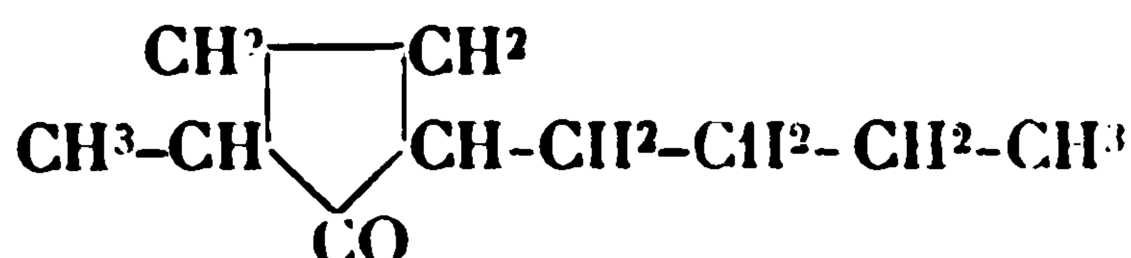
Enfin, nous mentionnerons que dans un essai antérieur à ces recherches (16) nous avons condensé par l'acide chlorhydrique la cétone obtenue par la seconde méthode avec l'aldéhyde benzoïque,

(15) Il faut encore songer à nne extension du noyau en alcoylcyclohexanone sous l'influence de l'acide chlorhydrique car l'oxime de l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone se transforme avec la plus grande facilité à froid en la pipéridone isomère sous l'influence d'un acide minéral, SEMMLER, *D. ch. G.*, 1904. t. **37**, p. 238.

(16) R. CORNUBERT et Ch. BORREL, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 294.

les substances étant employées molécule à molécule. Sans faire le traitement à la potasse alcoolique, nous avons entraîné à la vapeur les produits n'ayant pas réagi. En partant de 5 gr. de cétone, la distillation du résidu d'entraînement a donné 3 gr. d'un liquide passant vers 210-215 sous 40 mm.; nous n'avons pu alors isoler de pyronique. A la suite de l'acquisition des résultats qui viennent d'être exposés, nous avons traité ces 3 gr. de matière par 2 gr. de potasse dissous dans 250 cc. d'alcool. Le traitement habituel nous a fourni 1gr,5 de liquide passant vers 180° sous 10 mm. ; ce liquide n'a pas fourni de cristaux même en l'amorçant avec des germes du corps fondant à 61°,5 Cette reprise de notre tout premier essai avait pour but d'établir si la production de « benzylidénique » avait pour origine l'action de l'acide chlorhydrique sec ou celle de la potasse.

V. — *α-Méthyl-α'-butylcyclopentanone.*



Cette cétone a été préparée : 1° Par saponification à l'eau de baryte de l'α-méthyl-α'-butyl-cyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle; 2° par cyclisation de l'acide méthylbutyladipique au moyen de l'anhydride acétique.

1° A partir de l'α-méthyl-cyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle.

A. *Butylation.* — La butylation a été effectuée en faisant agir le bromure de butyle sur le dérivé sodé de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle. Pour éviter la présence de toute trace d'éthylate de sodium lors du chauffage du dérivé sodé avec le bromure, nous avons préparé le dérivé sodé au sein d'un carbure benzénique par action du sodium divisé sur l'éther cétonique méthylé. Cette technique a déjà été utilisée par Desfontaines (17) puis par Staudinger et Ruzicka (18) pour des alcoylations de β-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle.

Dans une première opération nous avons introduit la quantité calculée de sodium (2gr,3) dans 200 cc. de xylène bouillant: en agitant vigoureusement le ballon, le sodium s'est divisé en fines particules. L'éther cétonique méthylé (20 gr.) a alors été introduit; une réaction vive s'est produite, le dérivé sodé est resté dissous : le sodium a disparu presque complètement. Le bromure de butyle a bien réagi; quelques instants après son addition dans le ballon de réaction, un fin précipité blanc de bromure de sodium s'est formé. Après 16 heures de chauffage à 90°, le xylène a été distillé dans le vide et le résidu a été précipité par l'eau. Après épuisement à l'éther, battage de la solution éthérée par la potasse à 10 0/0 froide, l'acide sulfurique à 10 0/0 et le carbonate de sodium à 10 0/0,

(17) Desfontaines, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1904.
(18) Staudinger et Ruzicka, *Helv. chim. Acta*, 1924, t. 7, p. 236.

dessiccation de l'éther et élimination de ce dernier, le résidu a été fractionné sous 17 mm. ce qui a douné 11gr,5 de matière passant de 140 à 144° et un résidu de 2gr,5. La portion 140-144, par redistillation, a fourni un liquide bouillant à 142-144 sous 17 mm., l'α-méthyl-α'-butylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle comme le montre l'analyse suivante : Trouvé : H 0/0, 10,02; C 0/0, 68,68. — Calc. pour $C^{13}H^{22}O^{3}$; H 0/0, 9,73; C 0/0, 69,02.

Une deuxième opération a été faite au sein du toluène en prenant 34 gr. d'éther cyclique méthylé. Après la division du sodium, on a laissé refroidir le contenu du ballon et l'on a décanté la majeure partie du toluène (175 cc. sur 250); la température étant alors de 60° l'éther cétonique a été ajouté; il s'est produit une réaction vive et le dérivé sodé n'a pas tardé à se prendre en masse enrobant quelques globules de sodium. Par addition du bromure de butyle, le dérivé sodé a disparu et un précipité de bromure de sodium s'est formé. Le chauffage à 90° a été maintenu pendant 9 heures ; le traitement final a été identique à celui de la précédente opération. Finalement le fractionnement sous 15 mm. a donné les portions suivantes :

x-140°	traces	
140-150	12gr,5	$n_D^{20} = 1,4450$
150-160	10gr,5	1,4435
160-170	11gr,5	1,4420
Résidu	3gr,5	

La redistillation de la première fraction a fourni l'éther butylé cherché; toutefois ici, la quantité de produits supérieurs est plus grande que daus le premier essai (19).

B. *Décarboxéthylation.* — 10 gr. de dérivé butylé sont traités par 250 cc. d'eau et 25 gr. de baryte en portant à l'ébullition pendant 20 heures. Après refroidissement le carbonate de baryum formé est éliminé par addition d'acide chlorhydrique, puis on a épuisé à l'éther ; la solution neutralisée au carbonate de sodium est séchée et évaporée. Le produit formé constitue un liquide distillant à 103° sous 25 mm. ; on en obtient 4gr,5 à côté de 0gr,5 de résidu ; ce liquide brut présente un indice $n_D^{20} = 1,4427$. La solution de carbonate de sodium ayant servi à neutraliser l'éther d'épuisement, est acidifiée par l'acide chlorhydrique à 10 0/0, puis battue à l'éther à plusieurs reprises; après dessiccation et élimination de ce solvant, il reste 2 gr. de produits acides se prenant peu à peu en masse, l'acide méthylbutyladipique.

2° A partir de l'acide méthylbutyladipique.

Les produits acides (13 gr.) sont chauffés avec l'anhydride acétique (40 gr.) au bain de paraffine de façon à distiller l'acide acétique qui se forme. Après 5 heures de chauffage à 110-115° on

(19) Il est probable que le bromure de butyle que nous avons utilisé contenait un peu d'alcool butylique et que du butylate de sodium aura provoqué une coupure en méthylbutyladipate d'éthyle et de butyle.

distille l'excès d'anhydride à la pression ordinaire. Vers 160° se produit un brusque dégagement de gaz carbonique; le vide étant alors fait dans l'appareil, il distille 7 gr. d'un liquide passant à 103-106° sous 25 mm. (th. 9gr,2) présentant l'indice $n_D^{15} = 1,4460$. Ces constantes sont très sensiblement celles du produit obtenu par saponification à la baryte.

Tous les produits bouillant aux environs de 103-105° sous 25 mm obtenus dans les différentes opérations ont été réunis et fractionnés. Nous avons ainsi isolé 12 gr. d'α-méthyl-α'-butylcyclopentanone présentant les constantes suivantes :

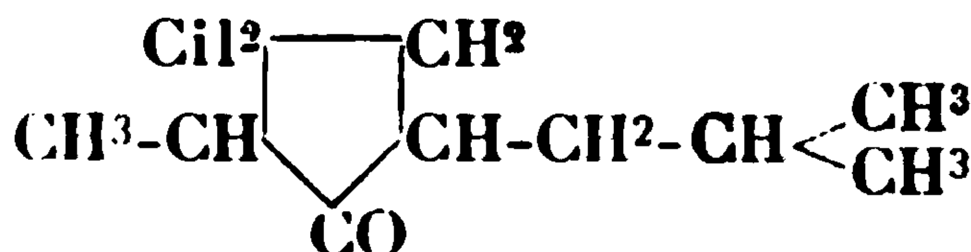
$Eb_{16} = 93\text{-}94°$ $d_{11} = 0,889$ $n_D^{11} = 1,4466$
R. M. calculée : 46,25. Trouvée : 46,2

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 11,84; C 0/0, 77,50. Théorie pour $C^{10}H^{18}O$: H 0/0, 11,68; C 0/0, 77,92.

Condensation avec l'aldéhyde benzoïque. — 5 gr. de cétone et 6gr,8 de benzaldéhyde ont été condensés par l'acide chlorhydrique sec; après 24 heures de contact, le mélange était visqueux. Après traitement au carbonate de sodium et à la potasse alcoolique, nous avons obtenu finalement une huile qui a cristallisé par addition d'alcool. 6 g. d'un solide blanc fondant à 101-102° (n. c.) ont été isolés à côté de 3gr,5 d'une huile incristallisable qui, par redistillation n'a pas fourni de benzylidénique.

Le solide ainsi engendré avec un rendement de 51 0/0 est la tétrahydropyronique de l'α-méthyl-α'-butylcyclopentanone. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 8,43; C 0/0, 82,75. — Calculé pour $C^{24}H^{28}O^2$: H 0/0, 8,04; C 0/0, 82,75.

VI. — *α-Méthyl-α'-isobutyl-cyclopentanone.*



Cette cétone n'a pu être obtenue qu'avec difficulté, et pas dans un état de pureté absolue, par cyclisation de l'acide α-méthyl-α'-isobutyladipique préparé par saponification des produits résultant de l'action du bromure d'isobutyle sur le dérivé sodé du méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle. L'isobutylation de cet éther ne nous a en effet pas donné le dérivé isobutylé à l'état de pureté.

A. *Isobutylation.* — Deux opérations ont été réalisées. Dans la première le dérivé sodé a été préparé par action de la quantité calculée de sodium (4gr,7) sur l'éther cyclique méthylé (36 gr.) au sein du toluène (200 cc.); dans la deuxième nous l'avons formé par action de l'amidure de sodium sur l'éther cyclique méthylé au sein de l'éther, introduisant ensuite 150 cc. de xylène et éliminant l'éther.

L'addition de bromure d'isobutyle n'a pas semblé provoquer de réaction jusqu'à 70-80°, même après 10 heures de chauffage, mais en élevant la température à 90° et en réalisant une légère pression

de 25 cm. de mercure dans l'appareil, le dérivé sodé a disparu; la température a été portée à 110-120° pendant 20 heures. La matière première inaltérée a été extraite par battage à la potasse froide.

Dans le premier essai, nous avons isolé, entre autres fractions, une portion de 13 gr. passant de 150 à 160° sous 15 mm. avec palier à 157° et présentant un indice de réfraction $n_D^{15} = 1,4390$; il a été récupéré 5 gr. de produit inaltéré et quelques grammes de produits acides ont été obtenus. L'analyse de cette portion 150-160° dont le point d'ébullition est un peu supérieur à celui qu'on pouvait attendre pour le corps cherché, a montré qu'elle n'a pas du tout la composition du méthylisobutylcyclopentanonecarbonate d'éthyle : trouvé H 0/0, 9,63; C 0/0, 66,48. — Calculé pour $C^{13}H^{22}O^3$: H 0/0, 9,73; C 0/0, 69,02.

Dans le deuxième essai nous avons obtenu en particulier une portion de 12 gr. passant à 158-161° sous 13 mm, d'indice $n_D^{17} = 1,4375$. Un nouveau fractionnement de ce produit a fourni 3gr,5 d'un liquide distillant à 155-160° sous 17 mm. dont l'analyse (trouvé : H 0/0, 10.56; C 0/0, 67,21) n'a pas été plus en accord avec la composition du produit cherché.

Les nombres trouvés dans les deux cas ne correspondent à aucun produit défini (20). Il est possible que notre bromure d'isobutyle ait contenu encore de l'alcool isobutylique (cette séparation est très difficile) et qu'il y ait eu formation d'une certaine quantité de méthylisobutyladipate d'éthyle et d'isobutyle ($C^{17}H^{32}O^4$: H 0/0, 10,66; C 0/0, 68,00). L'analyse du produit obtenu dans le deuxième essai tendrait à le prouver.

B. *Isolement et cyclisation de l'acide.* — Pensant que les produits analysés devaient représenter un mélange d'éther cyclique méthyiisobutylé et de son produit de coupure par l'isobutylate de sodium, nous les avons traités par un alcali, baryte en solution aqueuse ou potasse alcoolique, et avons ensuite mis l'acide en liberté. Nous avons ainsi obtenu un acide passant aux environs de 230° sous 25 mm. en se décomposant légèrement. L'analyse a donné des nombres assez voisins de ceux qui correspondent à l'acide méthylisobutyladipique, trouvé, H 0/0, 9,28, C 0/0, 60,32. — Calculé pour $C^{11}H^{20}O^4$: H 0/0, 9,26; C 0/0, 61,11.

10 gr. d'acide environ, ont été ainsi isolés; nous les avons transformés en cétone par la méthode de Blanc à l'anhydride acétique en utilisant le même mode opératoire que pour l'isomère butylé; il s'est formé 5 gr. d'un liquide d'odeur agréable qui a distillé à 82-83° sous 13 mm. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 11,62; C 0/0, 77,26. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O$: H 0/0, 11,68; C 0/0, 77,92. La cétone ainsi isolée n'était donc pas rigoureusement pure ; à titre d'indication elle présentait les constantes suivantes : $d_{15} = 0,882$, $n_D^{15} = 1,447$.

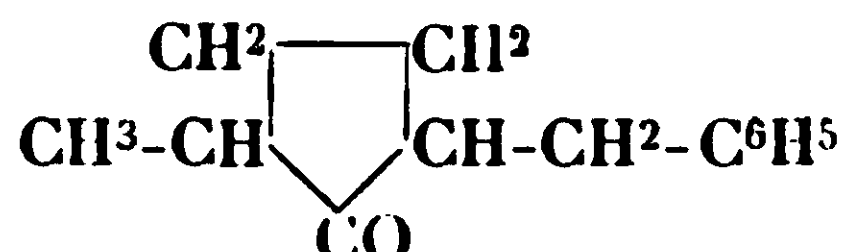
C. *Condensation avec l'aldéhyde benzoïque.* — 4 gr. de la cétone obtenue ont été condensés avec 5gr,45 de benzaldéhyde; après le traitement ordinaire, nous avons distillé le produit qui ne cristalli-

(20) Ce résultat rappelle tout à fait celui obtenu par Dieckmann dans l'isobutylation du β-méthylcyclopentanone-carbonate d'éthyle. (*L. Ann.*, 1901, t. **317**, p. 81).

sait pas. Il est passé quelques gouttes de liquide à odenr d'aldéhyde benzoïque avant 160° sous 15 mm.; la distillation a alors été interrompue et le résidu, repris par l'alcool, n'a pas tardé à cristalliser. Par purification dans l'alcool, ces cristaux ont fondu à 118-118°,5 et représentaient la combinaison tétrahydropyronique de l'α-méthyl-α'-isobutylcyclopentanone. Ils pesaient 3gr,2; le rendement a donc été de 35 0/0 environ.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 8,16; C 0/0, 82,34. — Calculé pour $C^{24}H^{28}O^{2}$: H 0/0, 8,04; C 0/0, 82,75.

VII. — *α-Méthyl-α'-benzyl-cyclopentanone.*



Cette cétone a été préparée de trois façons différentes : 1° par hydrogénation de la benzylidénique de l'α-méthylcyclopentanone; 2° par décarboxéthylation à la potasse alcoolique de l'α-méthyl-α'-benzylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle; 3° par cyclisation à l'anhydride acétique de l'acide α-méthyl-α'-benzyladipique. Dans les trois cas nous avons obtenu la même cétone.

1° *A partir de l'α-méthyl-α'-benzylidènecyclopentanone.*

A. *Préparation de cette combinaison benzylidénique.* — Un premier essai de condensation de l'α-méthylcyclopentanone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'éthylate de sodium ne nous a fourni qu'une matière pâteuse jaunâtre dont nous n'avons pu obtenir que des matières filamenteuses, mais pas le moindre cristal. Le méthylate de sodium nous a aisément donné le produit cherché.

15 gr. d'α-méthylcyclopentanone (1 mol.) et 17 gr. de benzaldéhyde (1 mol.) ont été mélangés et leur mélange, refroidi à — 15°, a été additionné d'une solution de méthylate de sodium préparée en dissolvant 3gr,52 de sodium dans 150 cc. d'alcool méthylique ; le produit abandonné à lui-même à 0° pendant 40 heures, a pris une teinte orangée et a donné naissance à un précipité. En traitant par l'eau, épuisant au benzène, neutralisant la solution benzénique et chassant le solvant, nous avons obtenu un produit très visqueux dont un fractionnement sous 23 mm. nous a permis d'isoler 23 gr. passant à 187-188°. Aussitôt après la distillation cette portiou s'est prise en masse et, après quelques cristallisations dans l'alcool, a fourni 18 gr. d'un solide blanc fondant à 57° (21). *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 7,68; C 0/0, 83,55; th. pour $C^{13}H^{14}O$: H 0/0, 7,52; C 0/0, 83,87. Quatre essais identiques ont donné le même résultat; la benzylidénique ainsi engendrée est très soluble dans l'alcool.

Par action du chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acé-

(21) Nous rappellerons que Speransky déclare avoir obtenu une benzylidène-α-méthylcyclopentanone fondant à 124°. (*Journal de la Société Russe de Chimie physique*, 1902, t. 34, p. 10.

tate de sodium en milieu hydroalcoolique à froid, elle donne une semicarbazone fondant à 205°. *Analyse.* — Trouvé : N 0/0, 17,1. — Calculé pour $C^{14}H^{17}ON^{3}$; 17,3.

B. *Hydrogénation en cétone benzylée.* — Elle a été réalisée par la méthode de Brochet à 60° au sein de l'alcool ; 18gr,5 de benzylidénique ont fixé 2l,25 d'hydrogène en employant 4 gr. de nickel formique. Nous avons ainsi obtenu une huile incolore distillant à 150° sous 16 mm., d'odeur agréable rappelant la rose. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 8,58 ; C 0/0, 82,65. — Calculé pour $C^{13}H^{16}O$: H 0/0, 8,51 ; C 0/0, 82,97. Elle a présenté les constantes suivantes : $d_{18} = 1,010$, $n_D^{21} = 1,5212$, soit $n_D^{18} = 1,5220$. R. M., calc. 56,5, trouvé : 56,8.

2° *A partir de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle.*

A. *Benzylation.* — La benzylation a été très facilement réalisée au moyen du bromure de benzyle ; la quantité théorique de bromure majorée de 10 0/0 est ajoutée au dérivé sodé de l'α-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle préparé à — 15°. La réaction est instantanée, le dérivé sodé disparaît avec dégagement de chaleur ; néanmoins nous avons chauffé encore pendant deux heures au bain-marie puis versé dans l'eau. Après épuisement au benzène et traitement d'usage nous avons isolé 47 gr. de dérivé benzylé à partir de 34 gr. d'éther cétonique soit un rendement de 90 0/0. Ce dérivé benzylé bout à 193° sous 20 mm. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 7,77 ; C 0/0, 73,44 ; th. p. $C^{16}H^{20}O^{3}$: H 0/0, 7,69 ; C 0/0, 73,81. — *Constantes* : $d_{18} = 1,068$; $n_D^{18} = 1,5050$. R. M. calc., 71,8 ; tr. 72,1.

B. *Décarboxéthylation.* — 1° *Par l'acide chlorhydrique.* — Nous avons essayé de décarboxéthyler sous l'influence de l'acide chlorhydrique en faisant bouillir pendant 9 heures. A partir de 10 gr. de dérivé benzylé nous n'avons obtenu que 4 gr. de produit très impur passant sans palier de 170 à 183° sous 26 mm, dans lequel l'aldéhyde benzoïque nous a cependant permis de caractériser une petite quantité d'α-méthyl-α'-benzylcyclopentanone ; 3 gr. de dérivé benzylé inattaqué ont été retrouvés.

2° *Par la potasse alcoolique.*

a) En faisant bouillir pendant 5 heures 47 gr. d'éther benzylé avec 25 gr. de potasse dissous dans 300 cc. d'alcool *absolu*, on obtient un abondant précipité qui se dissout en reprenant par l'eau ; la solution aqueuse est épuisée à l'éther mais l'élimination de ce dernier ne fournit que des traces d'une huile ayant l'odeur de l'α-méthyl-α'-benzylcyclopentanone. Les eaux épuisées à l'éther, traitées par l'acide sulfurique à 10 0/0 en excès, libèrent une huile épaisse qui se dépose au fond du récipient d'opération où elle ne tarde pas à se prendre en masse. Après essorage ce solide pèse 41 gr. ; il est très peu soluble dans l'eau bouillante (3 gr. environ dans 300 cc.) d'où il reprécipite à froid en flocons blancs ; même après 10 cristallisations dans l'eau bouillante il fond entre 110 et 122°. L'analyse montre qu'il s'agit d'un acide méthylbenzyladipique : trouvé : H 0/0, 7,26, 7,22 ; C 0/0, 66,98, 66,96. — Calculé

pour $C^{14}H^{18}O^{4}$: H 0/0, 7,20; C 0/0, 67,20. Comme nous avons déjà eu l'occasion de l'indiquer cet acide à point de fusion étalé est un mélange de deux stéréoisomères (22).

b) En remplaçant, toutes choses égales d'ailleurs, l'alcool absolu par l'alcool à 90 0/0, on obtient, par un traitement identique, en partant de 47 gr. de dérivé benzylé, 10 gr. de méthylbenzylcyclopentanone et 30 gr. d'acide méthyl-benzyladipique. Cette cétone, après plusieurs rectifications, a distillé à 136° sous 8 mm. et a présenté l'indice $n_D^{15} = 1,5238$, constantes identiques à celles de la cétone d'hydrogénation.

3° *A partir de l'acide méthylbenzyladipique.*

15 gr. d'acide méthylbenzyladipique fondant de 110 à 122° sont chauffés avec 45 gr. d'anhydride acétique dans un petit ballon surmonté d'une colonne. Le mélange est porté à 140° au bain de paraffine de façon que l'acide acétique formé distille lentement; après 4 h. de chauffage l'opération est grandement terminée. L'excès d'anhydride est alors chassé sous pression réduite (70 à 80 mm.). En suivant la température au moyen d'un thermomètre plongeant dans le mélange, on voit, en élevant progressivement la température, qu'un brusque dégagement gazeux se produit vers 160° et un liquide distille aux environs de 180° sous 70 mm.; la distillation se poursuit régulièrement et, à la fin de l'opération, il ne reste plus qu'un très léger résidu noir. On obtient ainsi, après purification, 10 gr. de cétone distillant à 142-143° sous 12 mm. et présentant l'indice $n_D^{8} = 1,5270$; le rendement est de 90 0/0 environ.

4° *Condensation avec l'aldéhyde benzoïque.*

1° *Cétone d'hydrogénation.* — 7 gr. de cétone provenant de la benzylidénique (1 mol.) sont condensés avec 7^{gr},8 de benzaldéhyde (2 mol.); après saturation le mélange est jaune d'or et très visqueux; après 8 heures de contact il y a prise en masse. Après 24 heures d'abandon le solide est broyé avec une solution saturée de carbonate de sodium; on le sépare et on le reprend par l'alcool bouillant; par refroidissement on obtient 11 gr. de fins cristaux fondant à 156°,5-157° soit uu rendement de 77 0/0; l'alcool de cristallisation, évaporé, laisse 2^{gr},8 de résidus incristallisables. Ces cristaux constituent la combinaison tétrahydropyronique de l'α-méthyl-α'-benzylcyclopentanone qui se dissout à raison de 11 gr. dans 250 cc. d'alcool bouillant et de 5 gr. dans la même quantité d'alcool froid. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 6,92; C 0/0, 84,94 ; th. p. $C^{27}H^{26}O^{2}$: H 0/0, 6,80; C 0/0, 84,81.

2° *Cétone de décarboxéthylation à l'acide chlorhydrique.* — Les quelques grammes du produit impur obtenu dans l'essai de décarboxéthylation à l'acide chlorhydrique ont été combinés à la ben-

(22) R. Cornubert et Ch. Borrel, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 919.

zaldéhyde de la même façon; nous avons obtenu 0gr,7 de la pyronique fondant à 156°,5. Le point de fusion à l'épreuve du mélange avec la pyronique de la cétone d'hydrogénation a donné encore le nombre 156.

3° *Cétone de décarboxéthylation à la potasse hydroalcoolique.* — 5 gr. de la cétone obtenue par ce procédé ont été condensés avec 5gr,2 de benzaldéhyde; nous avons ainsi isolé 7 gr. de pyronique fondant à 156-156°,5 à côté de 2 gr. de résidu incristallisable.

4° *Cétone de cyclisation.* — Un essai identique, réalisé avec 5 gr. de cétone de cyclisation et 5gr,2 de benzaldéhyde, a encore fourni avec un très bon rendement la même tétrahydropyronique fondant à 156-156°,5. Il faut noter que l'acide utilisé était un mélange de deux stéréoisomères et n'a donné qu'une pyronique, celle engendrée par les autres cétones, résultat en accord avec d'autres expériences (22).

Tous les points de fusion à l'épreuve du mélange ont donné le même nombre 156-156°,5.

Enfin, dans le but de mettre en évidence une combinaison benzylidénique cristallisée, un dernier essai de condensation a été effectué en opérant avec 10 gr. de cétone et 11gr,4 de benzaldéhyde; nous avons ainsi isolé 16 gr. de pyronique et 4 gr. d'une huile passant aux environs de 190-200° sous 15 mm.; cette huile n'a pas fourni de cristaux.

C. — NOTE SUR LA PRÉPARATION DES CATALYSEURS DITS « NICKELS FORMIQUES ».

L'un de nous a eu l'occasion d'apprécier comparativement les catalyseurs obtenus par les différentes méthodes indiquées par Brochet : nickels vifs, nickels carboniques, nickels formiques (23) et de reconnaître l'équivalence de leurs activités respectives, comme l'indique d'ailleurs Brochet (24). Or, les catalyseurs formiques sont de beaucoup les plus faciles à manier; nous avons donc décidé de les utiliser exclusivement pour réaliser les hydrogénations décrites dans nos deux mémoires.

En utilisant le schéma de mode opératoire indiqué par Brochet (25) : calcination modérée du formiate de nickel à l'abri de l'air, nous avons obtenu des nickels inactifs. Nous avons par suite entrepris des essais systématiques qui nous ont fait aboutir aux conclusions suivantes :

1° Le formiate doit être desséché à fond avant d'être calciné, et cette dessiccation doit être réalisée *dans le vide* en chauffant à 170° pendant 2 à 3 heures.

2° Il est indifférent de prendre comme matière première le nitrate, le chlorure ou le sulfate de nickel, lors de la préparation de l'hydrocarbonate qui conduira au formiate.

(23) CORNUBERT, *Ann. de Chim.*, 1921, t. **16**, p. 188.
(24) A. BROCHET, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 817.
(25) A. BROCHET, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, t. **27**, p. 897 et 899.

3° Il est inutile de séparer le fer et le nickel; des nickels avec fer et des nickels sans fer nous ont donné les mêmes résultats.

4° Un petit excès de carbonate de soude dans l'hydrocarbonate de nickel ne gêne pas et conduit quand même à un nickel actif.

Finalement nous préparons nos catalyseurs de la façon suivante :

a) *Préparation de l'hydrocarbonate.* — Une solution saturée de sel de nickel (nitrate, sulfate ou chlorure) est additionnée d'un léger excès de solution saturée de carbonate de soude Solvay; on chauffe légèrement pour agglomérer l'hydrocarbonate de nickel et en faciliter la filtration; on essore le précipité et on le lave une on deux fois à l'eau chaude. Finalement l'hydrocarbonate est séché à l'air ou à l'étuve à 100° environ jusqu'à ce qu'il se réduise en poudre fine.

b) *Préparation du formiate.* — 120 gr. d'hydrocarbonate sont ajoutés par petites portions et en agitant, à 135 gr. d'acide formique à 78 0/0; cet acide, placé dans une capsule, est chauffé à 30-35°. Quand tout est ajouté et que l'effervescence paraît calmée, on élève très lentement la température; au bout d'un certain temps le produit se prend en masse. On continue à chauffer (se mettre sous une hotte), en remuant la masse sans dépasser 120°; l'excès d'acide formique s'élimine ainsi et l'on obtient le formiate sec. On cesse le chauffage quand le produit est devenu pulvérulent et n'adhère plus ni à la capsule ni à l'agitateur. On évite ainsi l'essorage du formiate, opération ennuyeuse, et un lavage, qui est inutile. Le formiate ainsi obtenu est bleu vert.

c) *Préparation du catalyseur.* — Le formiate est introduit dans un tube de verre et desséché dans le vide aux environs de 170° pendant 2 à 3 heures; après séchage le formiate a une teinte vert olive (à 180° on note un commencement de décomposition qui se manifeste par des taches grises; ceci ne nuit pas à l'activité du catalyseur). On laisse refroidir et broie la matière dans un mortier, puis on la réintroduit dans le précédent tube de verre qu'on chauffe alors aux environs de 300°; on chauffe jusqu'à cessation de dégagement gazeux en faisant barboter le gaz dans un peu d'eau pour saisir la fin de la réaction; finalement on laisse refroidir dans le tube en mettant naturellement ce dernier en communication avec l'atmosphère.

Avec ce mode opératoire nous n'avons jamais obtenu de catalyseurs inactifs.

Les études qui font l'objet de ce deuxième mémoire ont exigé de grandes quantités d'iodures d'alcoyle et en particulier d'iodure de méthyle dont nous avons pu faire l'acquisition grâce à une subvention de la Caisse des Recherches scientifiques. Nous tenons à exprimer à Monsieur le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, nos très vifs remerciements pour l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 34. — Passage de la menthone au citronnellol; par J. DŒUVRE.

(24.1.1930.)

La transformation de la menthone en dérivés de la série citronnellique a été tentée par Wallach (1). Les composés préparés par ce chimiste n'apparurent pas comme complètement identiques à ceux dérivant du citronnellal et du citronnellol naturels.

Pour réaliser l'ouverture du cycle de la menthone, nous avons eu recours à une réaction signalée par Baeyer et Villiger (2), lesquels, par l'action de l'acide de Caro, en présence d'alcool, obtinrent, à partir de la menthone, l'ε-hydroxydihydrocitronnellate d'éthyle (I).



(I) $CH^3-\underset{|}{\overset{CH^3}{C}}H-CHOH-CH^2-CH^2-\underset{|}{\overset{CH^3}{C}}H-CH^2-COOC^2H^5$

Cet alcool-éther, en perdant une molécule d'eau, pourra conduire au citronnellate d'éthyle, puis par réduction au citronnellol.

ε-Hydroxydihydrocitronnellate d'éthyle. — Pour préparer ce corps, nous sommes partis d'un échantillon de menthone (3), obtenue par oxydation sulfochromique du menthol résultant de l'hydrogénation de l'isopulégol. Cette menthone distillait à 90-91° sous 15 mm. et était lévogyre : $\alpha_D^{15} = -9°,30'$ (1 dm.).

On ajoute, en agitant, 47 gr. de persulfate de potasse à 112 cc. d'acide sulfurique monohydraté (98 gr. SO^4H^2, 18 gr. H^2O) refroidi par un mélange de glace et de sel marin. La masse pâteuse formée est ensuite additionnée de 105 gr. d'alcool absolu. Pour maintenir la température au voisinage de 5 à 10°, il est nécessaire d'effectuer lentement l'addition d'alcool et de refroidir énergiquement. Lorsque la température est revenue vers 0°, on ajoute progressivement 15 gr. de menthone, de manière à ce que la température ne dépasse guère 8°, ce qui exige une durée d'addition de 20 m. environ. On laisse séjourner, pendant 2 heures, dans le mélange réfrigérant, et on ajoute un excès de glace et d'eau. L'huile surnageante est séparée avec de l'éther de pétrole 30–70°. On lave par de l'eau, par NaOH, puis par une solution de SO^3NaH pour détruire complètement le peroxyde pouvant exister, et on soumet à la rectification.

Après plusieurs distillations, on isole sous 13 mm., une fraction bouillant à 145-148° constituée par l'éther-sel alcool. Cette portion possède un pouvoir rotatoire lévogyre : $\alpha_D^{15} = -10°,4'$ (1 dm.). A partir de 150 gr. de menthone nous avons obtenu 60 gr. de ce produit.

Pour préparer le citronnellate d'éthyle, par élimination d'une

(1) WALLACH, *Ann. Chem.*, 1894, t. **278**, p. 315 ; 1897, t. **296**, p. 130 ; voir, en outre, CIAMICIAN et SILBER, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 1510.

(2) BAEYER et VILLIGER, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 858.

(3) M. DESGEORGES, de la Société Progil de Lyon, nous a obligeamment offert ce produit, et nous sommes heureux de l'en remercier.

molécule d'eau, nous avons eu recours à une méthode indirecte : passage par l'éther bromhydrique et enlèvement d'HBr.

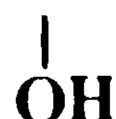
L'emploi de cette méthode nous conduisait aux considérations suivantes : L. Henry (4) et Muset (5) ont signalé que des alcools



secondaires, possédant la structure CH^3-CH-CHOH-, donnent lieu, par l'intermédiaire de leurs sels haloïdes, à la formation de corps



dérivant des alcools tertiaires isomères CH^3-C-CH^2-. Un tel alcool

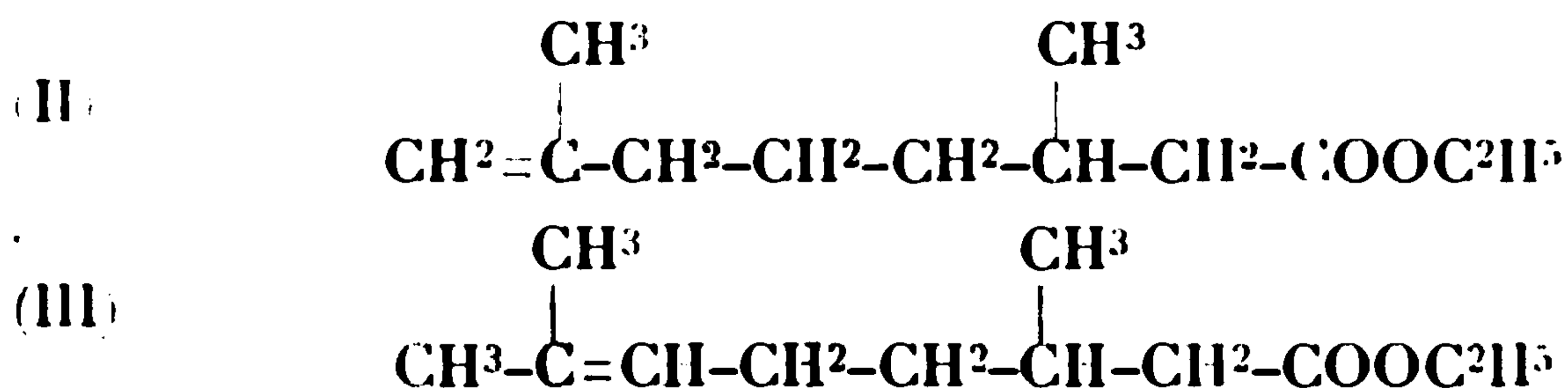


tertiaire ou son éther halogéné peuvent perdre H^2O ou une molécule d'acide halogéné dans les deux sens possible, en donnant

CH^2=C-CH^2- et CH^3-C=CH-. En effet, la règle de Saytzeff-Markownikoff, indiquant qu'il devrait se produire uniquement la deuxième forme isopropylidénique, ne présente pas la rigueur admise pendant longtemps.

Ainsi, nous pouvions prévoir que nous obtiendrions un mélange des deux isomères II et III :



(II) CH^2=C(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-$COOC^2H^5$

(III) CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-$COOC^2H^5$

Notre but était d'atteindre la forme citronnellique pure (III). Pour essayer d'empêcher l'isomérisation probable, nous avons effectué la formation de l'éther bromhydrique, par l'action de PBr^3, en présence de pyridine pour éviter l'existence d'HBr libre.

d-Citronnellate d'éthyle. — PBr^3 dilué de trois fois son volume de benzène est ajouté progressivement au mélange d'éther-sel alcool (60 gr.) additionné de son volume de benzène et d'une quantité de pyridine en léger excès sur la théorie correspondant à PBr^3. On opère en refroidissant par un mélange de glace et de sel marin. Il se fait immédiatement un précipité blanc jaune. On laisse revenir à la température ambiante et on chauffe au B.-M. pendant 30 min. On verse dans l'eau glacée, on extrait à l'éther et on neutralise par CO^3NaH.

Après plusieurs rectifications, nous avons obtenu, sous 12 mm. à 113-115°, 8 gr. d'un liquide incolore constitué par le *d*-citronnellate d'éthyle, et, en outre, vers 135° sous 12 mm., une quantité importante d'un liquide ne contenant pas de Br et dont l'étude n'a pas été poursuivie. Il est resté un résidu jaune solide comprenant vraisemblablement un éther phosphoreux.

(4) L. Henry, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 103.
(5) Muset, *Bull. Ac. Roy. Belg.*, 1906, p. 778.

La fraction, $Eb_{12} = 113\text{-}115°$, présentent les caractères suivants : indice de Br = 95 0/0 (pour $C^{12}H^{22}O^{2}$) par l'action de BrK + $BrO^{3}K$ et une durée de contact de 3 h. 1/2; indice de saponification, trouvé : 288, calculé pour $C^{12}H^{22}O^{2}$: 283.

Un mélange, comprenant 3gr,35 de ce liquide et 5gr,27 d'alcool absolu, indiquait comme pouvoir rotatoire : $\alpha_D^{16} = + 18'$ (1 dm.).

En raison de la petite quantité de matière disponible, nous n'avons pas examiné, par ozonisation quantitative, la position de la double liaison, mais l'étude mentionnée plus loin, au sujet du citronnellol, permet de supposer que le composé obtenu comprenait une forte proportion de la forme isopropylidénique (III).

On peut remarquer qu'en passant de l'éther-sel alcool au citronnellate d'éthyle il y a changement de sens dans le pouvoir rotatoire. Ce fait nous porte à penser que, dans le premier composé, un des carbones asymétrique (celui du groupement CHOH) possède une action lévogyre, tandis que le carbone asymétrique voisin de la fonction éther-sel a une action dextrogyre. La valeur absolue de l'action lévogyre étant plus grande que celle de l'action dextrogyre, il en résulte un corps lévogyre. Dans le citronnellate d'éthyle il ne reste plus qu'un atome de C asymétrique, et, alors, apparaît le pouvoir rotatoire droit.

d-Citronnellol. — La réduction du citronnellate d'éthyle a été effectuée, au moyen du sodium et de l'alcool, comme l'ont indiquée antérieurement Bouveault et Gourmand (6) pour le composé racémique, Barbier et Locquin (7) pour le composé dextrogyre. A partir de 8 gr. de *d*-citronnellate d'éthyle, nous avons obtenu 4 gr. de *d*-citronnellol, bouillaut à 112-113° sous 12 mm. Ce liquide possède une odeur rosée identique à celle du *d*-citronnellol naturel.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 76,4; H 0/0, 12,8. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C 0/0, 76,8; H 0/0, 12,9.

Indice d'OH = 105 0/0, par $CH^{3}MgI$ dans l'oxyde de butyle. Allophanate P. F. 105-106° corr. Cet allophanate mélangé avec son poids d'allophanate de *d*-citronnellol de réduction (F. 105-106°) (8) fondait à 105-106° corr.

Constantes physiques :

$d_4^{17,5} = 0,851$ $n_D^{17,5} = 1,4557$

Rm. obs. = 49,7 Rm. calc. = 49,44

La densité du corps obtenu est légèrement plus faible que celle indiquée habituellement pour le citronnellol ($d_4^{15} = 0,858$ à 0,860). Cela est dû vraisemblablement au fait que n'ayant à notre disposition qu'une petite quantité de matière n'avons pas pu pousser la rectification jusqu'à l'obtention d'un produit rigoureusement pur.

Un mélange, comprenant 3gr,5 de citronnellol et 4gr,4 de $C^{6}H^{6}$, examiné au polarimètre a indiqué : $\alpha_D^{17} = + 1°,18'$ (1 dm.).

Nous avons étudié la constitution de ce citronnellol, au point de

(6) BOUVEAULT et GOURMAND, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1701.
(7) BARBIER et LOCQUIN, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 1114.
(8) GRIGNARD et DŒUVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 428.

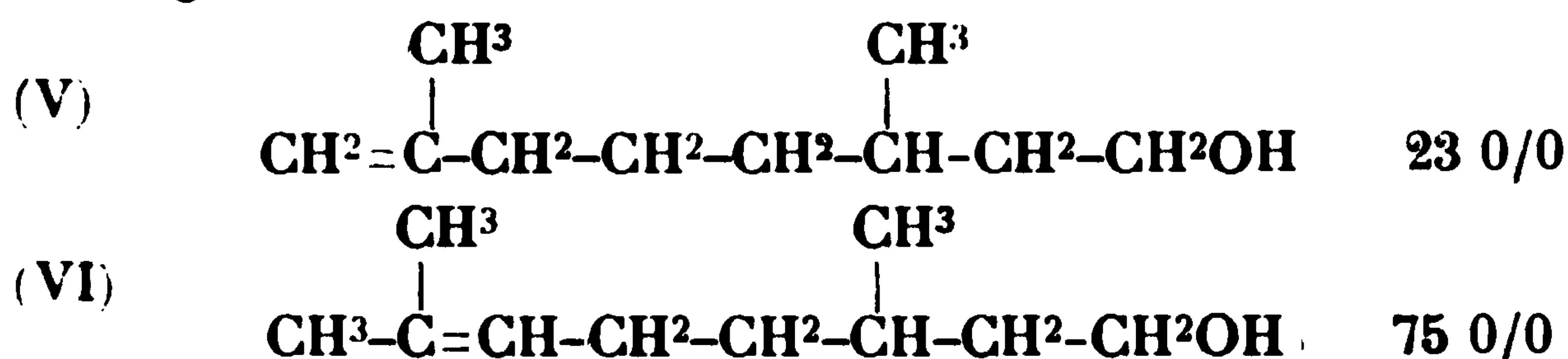
vue de la présence des isomères V et VI, par la méthode d'ozonisation quantitative décrite antérieurement (9).

A partir de $1^{gr},57$ de citronnellol, 10 cc. d'acide acétique et $1^{cc},5$ de H^2O, nous avons dosé :

Aldéhyde formique	5 0/0
Acide formique...	18 0/0
Acétone	75 0/0

La distillation d'acétone a été poursuivie pendant 2 h. 30 m. ; en effet, la vitesse d'hydrolyse des ozonides est grande au début du chauffage, mais elle s'affaiblit rapidement et exige un chauffage prolongé pour aboutir à une destruction des ozonides aussi complète que possible.

L'ozonisation montre que le corps obtenu était constitué par un mélange d'isomères :



Ainsi, l'emploi de la pyridine a donné lieu à un rendement défectueux et n'a pas permis d'éviter l'isomérisation envisagée précédemment.

La proportion de forme méthylénique (23 0/0), obtenue dans cet essai, est tout à fait comparable à celle observée (22 0/0) antérieurement (10), dans l'action de PBr^3 sur le méthylhepténol.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des sciences de Lyon.)

N° 35. — Sur la répartition du nickel et du cobalt dans les plantes; par MM. Gabriel BERTRAND et M. MOKRAGNATZ.

(1.2.1930.)

Il y a quelques années, nous avons découvert et même réussi à doser de très petites proportions de nickel et de cobalt dans plus de vingt échantillons d'organes végétaux, principalement d'usage alimentaire, appartenant à 18 espèces différentes (1). Nous avons poursuivi cette étude en la faisant porter sur de nouveaux organes, ou sur des organes provenant d'espèces autres que les premières, d'abord pour éprouver à quel point les résultats déjà obtenus peuvent être considérés comme généraux, ensuite pour mieux connaître la manière dont le nickel et le cobalt se répartissent dans la matière végétale.

Aucun changement n'a été apporté à la marche des expériences : les mêmes précautions ont été prises pour la préparation des échantillons, les mêmes méthodes ont été suivies pour les analyses.

(9) GRIGNARD et DŒUVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 809.
(10) DŒUVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 361.
(1) *C. R.*, 1922, t. 175, p. 458 et *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 554.

C'est donc finalement à l'état de nickeldiméthylglyoxime ou de cobaltonitrite de potassium et de sodium que les deux métaux ont été séparés et pesés. Dans le petit nombre de cas où la quantité de cobalt présente dans la prise d'essai n'atteignait pas le poids minimum de $0^{mgr},005$, nécessaire à la production des cristaux de cobaltonitrite, nous avons terminé le dosage volumétriquement (2).

Les nouvelles expériences, mentionnons-le tout de suite confirment l'existence générale du nickel et du cobalt dans les plantes que les premières avaient permis de concevoir. Elles confirment que les proportions du nickel sont toujours supérieures et parfois notablement supérieures à celles du cobalt.

En tenant compte de l'ensemble des dosages effectués (voir le tableau p. 328 et 329) et en les rapportant aux poids de matières végétales sèches, afin de les rendre plus faciles à comparer, on arrive aux conclusions suivantes :

1° Il y a un certain parallélisme entre les proportions de nickel et celles de cobalt, en ce sens que les organes ayant une teneur faible, une teneur moyenne ou une teneur élevée en nickel sont presque toujours ceux qui ont une teneur faible, moyenne ou élevée en cobalt.

2° Les feuilles sont, d'une manière générale, les organes les plus riches. Nous avons trouvé, par exemple :

	Milligr. par kil. de matière sèche	
Feuilles de	Nickel	Cobalt
Laitue	1,51	0,054
Carotte	1,83	0,314
Epinard	2,37	0,074
Tilleul	2,50	0,20
Abricotier	3,0	0,40
Hêtre	3,0	0,35
Chou	3,3	0,07

3° Les graines sont parmi les organes qui, après les feuilles, renferment le plus de nickel et de cobalt.

	Milligr. par kil. de matière sèche	
Graine de	Nickel	Cobalt
Maïs	0,14	0,011
Froment	0,35	0,012
Café	0,38	0,002
Avoine	0,45	indos.
Prunier	0,50	0,006
Haricot blanc	0,59	0,011
Noyer	0,60	0,05
Cerisier	0,60	0,005
Abricotier	0,80	0,005
Sarrasin	1,31	0,36
Lentille	1,61	0,35
Pois	2,25	0,028

(2) *Loc. cit*,

TABLEAU.

Plantes ou parties de plantes analysées	Matières sèches 0/0	Millig. par kil. de matière sèche	
		Nickel	Cobalt
Gyrole (*Canthar. cibar.* Fr.), entière.......	8,00	3,50	2,13
Avoine (*Aveu. sat.* L.), graine entière......	88,80	0,45	indécelé
— (—), son...............	90,80	0,44	0,011
Froment (*Trit. sat*, L.), graine entière.....	86,11	0,35	0,012
— (—), son...............	88,93	0,39	0,011
Maïs (*Zea mays* L.), graine entière........	88,00	0,14	0,011
Riz (*Oriza sat.* L.), endosperme poli.......	88,00	0,017	0,006
Oignon (*Allium cepa.* L.), bulbe...........	15,30	0,16	0,13
Charme (*Carp. bet.* L.), bois..............	79,80	0,12	0,01
— (—), écorce...........	90,50	0,40	0,10
Hêtre (*Fag. sylvat.* L.), feuilles..........	45,97	3,00	0,35
— (—), bois.............	75,00	0,60	0,20
— (—), écorce...........	90,15	2,00	0,30
Noyer (*Jug. reg.* L.), amande entière......	88,71	0,60	0,05
— (—), coque...............	95,00	0,35	0,01
Figuier (*Ficus car.* L.), fruit entier........	82,94	1,20	0,20
Sarrasin (*Polyg. fag.* L.), fruit entier (3)..	83,35	1,34	0,36
Epinard (*Spinac. oler.* L.), feuilles.........	6,76	2,37	0,074
Pomme de terre (*Sol. tub.* L.), tubercule...	23,78	0,25	0,063
Tomate (*Lycop. esc.* Dun.), fruit entier.....	5,19	0,15	0,096
Lilas (*Syring. vulg.* L.), fleurs............	26,67	3,00	0,90
— (—), tiges............	78,12	1,00	0,50
Laitue (*Lactuc. sat.* L.), partie aérienne...	4,64	1,51	0,054
Café (*Coff. arab.* L.), graine..............	89,83	0.38	0,002
Carotte (*Dauc. car.* L.), n° 1, feuille.......	9,57	1,83	0,31
— (—), —, racine.......	14,00	0,21	0,02
— (—), n° 2. racine.......	10,50	0,29	indos.
Abricotier (*Armen. vulg.* Lmk.), feuille......	31,26	3,00	0,30
— (—), pér. charnu.	15,63	0,64	0,032
— (—), am. ent....	84,09	0,80	0,005
— (—), coque du noyau....	88,09	0,15	0,008
Cerisier (*Ceras. vulg.* L.), péric. charnu...	19,97	0,50	0,005
— (—), pédoncule......	55,26	2,00	0,10
— (—), amande entière.	86,62	0,60	0,005

(3) Communément appelé graine.

Plantes ou parties de plantes analysées	Matières sèches 0/0	Millig. par kil. de matière sèche	
		Nickel	Cobalt
Cerisier (*Ceras. vulg.* L.), coque du noyau.	87,87	0,10	0,005
Poirier (*Pir. comm.* L.), pelure............	14,89	0,90	0,01
— (—), fruit pelé.........	31,29	1,30	0,18
Prunier (*Prun. dom.* L.), péric. charnu (4).	77,56	0,90	0,03
— (—), amande entière..	86,24	0,50	0,03
— (—), coque du noyau .	88,68	0,05	trace
Haricot (*Phas. vulg.* L.), gousse jeune	13,45	2,60	0,037
— (—), graine mûre.....	92,40	0,59	0,011
Lentille (*Erv. lens.* L.), graine entière......	84,80	1,61	0,354
Pois (*Pis. sat.* L.), graine entière..........	89,00	2,25	0,028
Vigne (*Vit vin.* L.), grain mûr entier......	19,91	0,10	0,025
— (—), tige..................	33,12	1,30	0,15
Oranger (*Cit. aur.* Risso), écorce du fruit..	33,12	0,16	0,04
Tilleul (*Tilia europ.* L.), feuille	46,43	2,50	0,20
— (—). bois............	80,46	0,60	0,10
— (—), écorce..........	80,25	2,10	0,15
Chou (*Brass. oler. cap.* D. C.), feuille	55,71	3,30	0,07
Cresson (*Nast. off.* R. Br.), tige feuillue...	8,00	0,50	0,15

(4) L'expérience a porté sur la prune séchée dite pruneau.

4° Contrairement à ce qui s'est présenté pour d'autres corps simples, métalloïdes ou métaux, nous n'avons pas trouvé que les téguments de la graine aient une teneur beaucoup plus élevée que l'amande, tout au moins dans le cas du froment et dans celui de l'avoine, examiné à ce point de vue. Nous n'avons dosé, en effet, dans le son de froment que 0^{mgr},39 de nichel et 0^{mgr},011 de cobalt, et dans celui de l'avoine que 0^{mgr},44 de nickel et 0^{mgr},011 de cobalt.

Remarquons toutefois que l'amande de riz décortiquée et polie s'est montrée extrêmement pauvre en nickel et en cobalt puisque nous n'y avons rencontré que 0^{mgr},02 du premier et 0^{mgr}006 du second par kilogramme de matière sèche. C'est une pauvreté en métaux lourds qui va de pair avec celle qui a déjà été signalée à propos du manganèse, du zinc, du titane, comme de plusieurs autres substances minérales ordinairement présentes dans les graines.

5° En ce qui concerne les tiges, le nickel et le cobalt sont plus abondants dans l'écorce que dans le bois. Nous avons trouvé :

Tiges de	Milligr. par kil. de matière sèche Nickel	Cobalt
Lilas	1,00	0,50
Vigne	1,30	0,15
Charme, bois	0,12	0,01
— écorce	0,40	0,10
Hêtre, bois	0,60	0,20
— écorce	2,00	0,30
Tilleul, bois	0,60	0,10
— écorce	2,10	0,15

6° Les parties fortement ligniliées constituant les coques protectrices de certaines graines sont pauvres en nickel et en cobalt :

Coques de	Milligr. par kil. de matière sèche Nickel	Cobalt
Noyau de prune	0,05	trace
— de cerise	0,10	0,005
— d'abricot	0,15	0,003
— de noix	0,35	0,010

7° Les organes ou tissus parenchymateux provenant de fruits, de racines, de bulbes ou de tubercules servant à l'alimentation offrent, en général, à l'état sec, une teneur moyenne. Ils ne renferment donc, à l'état frais. à cause de leur richesse en eau (aux environs de 70 à 90 0/0), que très peu de nickel et de cobalt. Par exemple :

Organes on tissus parenchymateux	Milligr. par kil. de matière sèche Nickel	Cobalt
Tomate (fruit entier)	0,151	0,096
Orange (écorce du fruit)	0,16	0,04
Oignon (bulbe)	0,163	0,13
Carotte (racine cultivée) n° 1	0,214	indos.
Pomme de terre (tubercule)	0,252	0,063
Carotte (racine cultivée) n° 2	0,286	0,021
Cerisier (partie charnue du fruit)	0,50	0,005
Abricotier (id.)	0,64	0,032
Prunier (id.)	0,90	0,03
Poirier (id.)	0,90	0,01
Figuier (fruit entier)	1,20	0,20

8° La gyrole ou chanterelle comestible (Cantharellus cibarius Fr.) de la classe des champignons, est jusqu'ici l'espèce végétale dans laquelle nous avons trouvé la plus haute teneur en nickel et en cobalt (à l'état sec : Ni $3^{mgr},5$, Co $2^{mgr},13$; à l'état frais : Ni $0^{mgr},28$, Co $0^{mgr},17$).

En résumé, le nickel et le cobalt existent dans toutes les plantes, cryptogames ou phanérogames, qui ont été examinées. Les proportions en sont très petites. On peut les évaluer à une partie de nickel pour plusieurs millions de parties de plante vivante et à 5 à 10 fois moins encore de cobalt.

Il n'est pas impossible, malgré cette grande dilution, que le nickel et le cobalt interviennent comme catalyseurs dans les cellules végétales. Ce que l'on sait, qualitativement et quantitativement du rôle de plusieurs autres corps simples, tels que le manganèse et le bore dans les phénomènes de la vie des plantes, l'accumulation que nous venons de reconnaître du nickel et du cobalt dans les feuilles et dans les graines, l'influence, enfin, des deux métaux en question dans les échanges nutritifs (5) et, particulièrement, dans la fonction glycolytique (6) des animaux, autorisent à en formuler l'hypothèse.

N° 36. — Appareil pour la purification continue et automatique du mercure; par M. Jacques CORBIÈRE.

(26.12.1929.)

L'appareil que nous proposons est destiné à donner, sans surveillance, du mercure distillé nécessaire pour les travaux de physique ou de chimie biologique. C'est une combinaison de l'appareil de M. Erling Botolfsen (1) dont la description a paru ici-même, et de l'appareil classique de Gorey, avec quelques modifications.

Le mercure à purifier est, quel que soit son état d'impureté, versé dans la cuvette A. La mise en marche de la trompe le conduit en D, E, F, G, H, où il est nettoyé à l'acide nitrique, ainsi qu'il est expliqué dans le mémoire de M. Botolfsen, dont nous avons repris les lettres indicatrices.

Il se déverse, alors, dans la cuvette d'alimentation de l'appareil à distiller, dont le trop plein éventuel se déverse à nouveau en A, par l'ouverture T. A quelques centimètres en-dessous de ce trop-plein, se trouve une ouverture à robinet U, par laquelle on peut prélever le mercure simplement lavé à l'acide nitrique, pour tous les travaux ne nécessitant pas sa distillation.

Le niveau de cette ouverture doit être toutefois plus élevé que le bas du tube barométrique N, pour éviter de façon certaine les rentrées d'air dans l'appareil. La cuvette, qui peut être en bois, doit avoir une assez grande capacité.

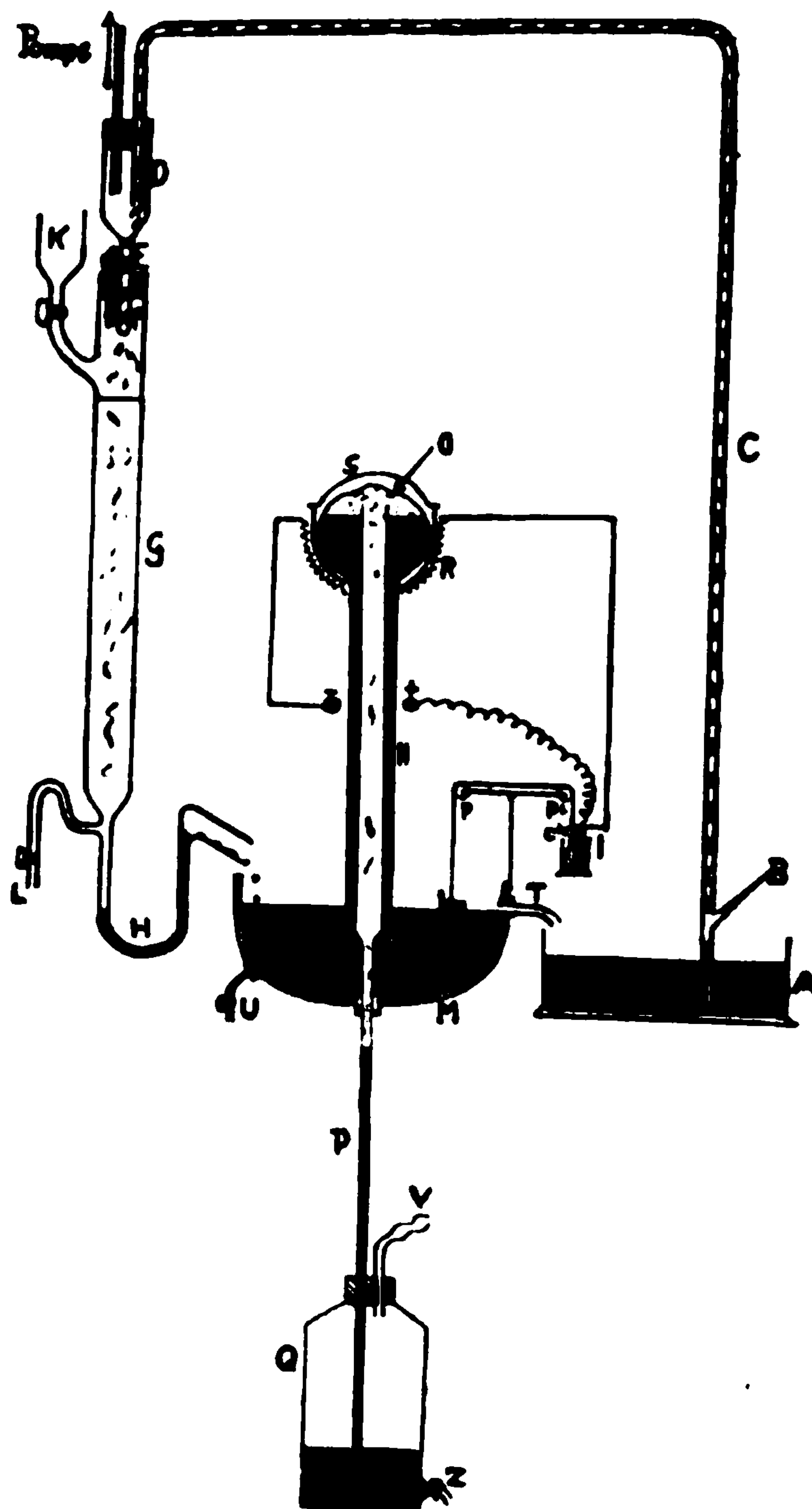
L'appareil à distiller est composé d'un tube extérieur N, terminé par une boule dans laquelle arrive un tube très long P s'étranglant vers le milieu et aboutissant au flacon Q. La cuvette étant remplie de mercure, on fait le vide par le tube V et fait ainsi monter le mercure dans ces 2 tubes. La boule terminale du tube N est entourée par une toile métallique à grosses mailles et encerclée par une résistance chauffante R. Celle-ci est commandée par un interrupteur automatique I, réglé sur le niveau du mercure dans la cuvette, de manière à éviter les rentrées d'air par une trop grande baisse de niveau. Une calotte de tôle S empêche les déperditions de chaleur.

(5) Gab. Bertrand et H. Nakamura, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 321.
(6) Gab. Bertrand et M. Machebœuf, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1504 ; 1926, t. **187**, p. 5 et 257. — Gab. Bertrand, *Science*, 1926, t. **64**, p. 629.
(1) Botolfsen, *Bull.*, 1929, t. **45**, p. 782.

Les avantages de cet appareil sont les suivants :

1° Le mercure, étant aspiré au fond de la cuvette A, peut y être placé directement sans filtration, la pellicule restant à la surface ;

2° Pour ne pas encrasser l'appareil à distiller, dont le nettoyage et le remontage sont longs et délicats, il est toujours nécessaire de



le purifier préalablement au col de cygne. Ici les deux opérations sont réunies ;

3° Le réglage automatique du chauffage supprime toute surveillance, les rentrées d'air par le bas du tube N — suivies de la fusion ou rupture de la boule terminale — étant impossibles.

N.-B. — La distance verticale entre le niveau maximum du mercure dans la cuvette (trop plein) et l'extrémité supérieure du tube interne doit être supérieure de 10-15 mm. aux plus fortes pressions atmosphériques. Ceci afin d'éviter que le mercure chauffé, montant dans la boule O, *ne coule* au lieu de distiller dans le tube P.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 FÉVRIER 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Henri RIETZER, Jean MEYBECK, Pierre GIRARD, BOZETECH C. BYEN, Raymond BURET, D[r] Tohor HARA, P[r] Umberto SBORGI, Jean MEYER OULIF.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. JEAN, pharmacien-chimiste de la Marine, hôpital Sainte-Anne, à Toulon, présenté par MM. L. BARTHE et J. GOLSE;
M. René RAMBAUD, agrégé de l'Université, assistant à la Faculté des Sciences, 107, cours d'Albret, à Bordeaux, présenté par MM. BOURGUEL et DUPONT ;
M. Henri BOYER, pharmacien, directeur général de la Société Adrian, 148, avenue Marguerite-Renaudin, à Clamart (Seine), présenté par MM. ASTRUC et DBTŒUF.

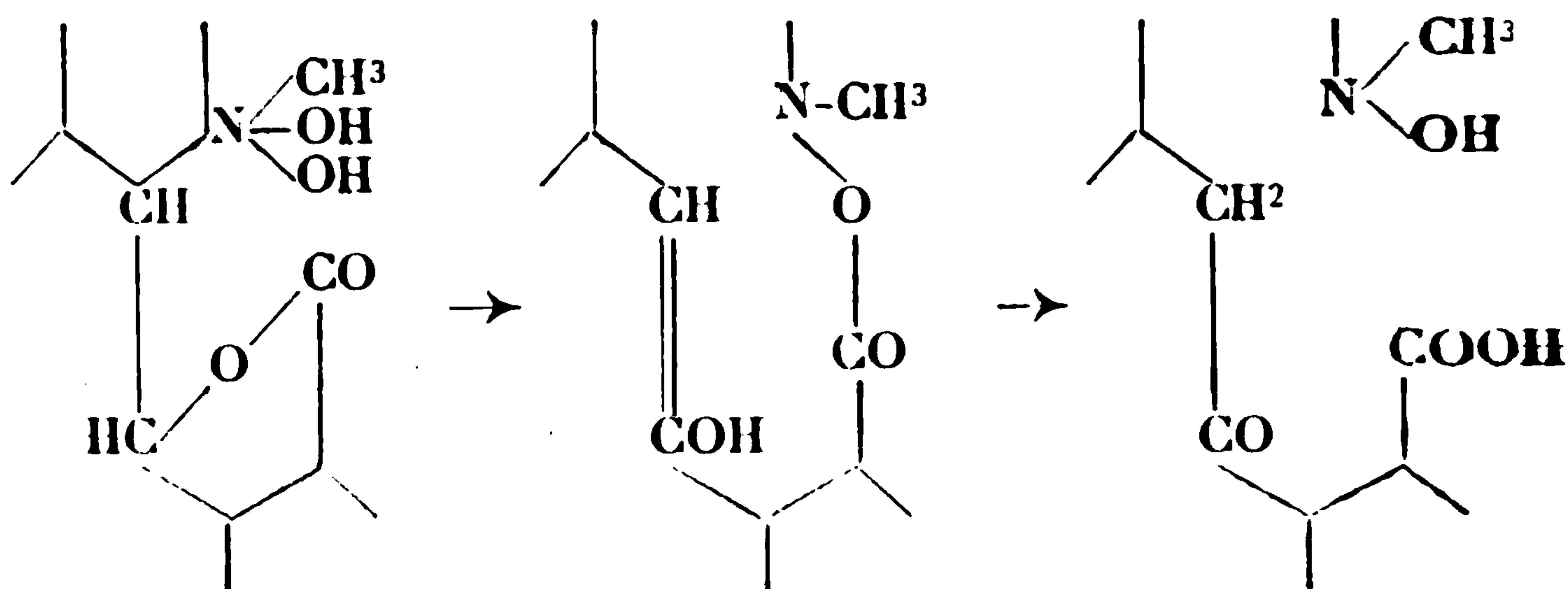
La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Traité de polarimétrie, de M. G. BRUHAT (Edition de la *Revue d'optique théorique et instrumentale*).
Chimica, de ALVARO SOARES BRANDAO ;
Recherches sur la condensation de l'isobutanal, thèse de doctorat de Thomas N. ILIESCO.

Sur les aminoxydes des alcaloïdes.
Passage d'un aminoxyde à une dialcoylhydroxylamine.

MM. Max et Michel POLONOVSKI, continuant leurs recherches sur les transpositions que peuvent présenter les aminoxydes des alcaloïdes, décrivent deux nouveaux composés de cette série, les N-oxydes d'hydrastine et de narcotine, dont l'instabilité toute particulière rendait l'obtention plus délicate. La préparation de leurs chlorhydrates, parfaitement stables, permet de mettre en évidence chez ces composés toutes les propriétés caractéristiques de la fonction aminoxyde.

Mais la transformation spontanée de ces amiuoxydes conduit respectivement à deux nouveaux isomères, qui ne possèdent plus aucun caractère N-oxydique. Elle est le résultat d'un processus assez complexe que l'on peut schématiquement décomposer comme suit : 1° une ouverture du cycle tétrahydroisoquinoléique avec départ d'un des oxhydryles de l'hydrate d'aminoxyde sous forme d'eau ; 2° une délactonisation du groupement méconique, et enfin 3° l'anhydrisation du carboxyle ainsi libéré par l'oxhydryle restant à l'azote. Par hydrolyse chlorhydrique on passe de ces composés aux hydroxylamines bisubstituées elles-mêmes :



Le N-oxyde de narcotine conduit ainsi à la N-oxynornarcéine qui, par réduction ($SO^4Fe + NaOH$), donne la nornarcéine. Cette transposition réalise donc le passage d'un aminoxyde tertiaire à une dialcoylhydroxylamine.

La formation de l'alcool allylique.

MM. R. Delaby et P. Dubois exposent les divers mécanismes, proposés antérieurement, de la formation de l'alcool allylique à partir du glycérol, soit au moyen de l'acide oxalique, soit au moyen de l'acide formique.

Chattaway a montré, avec toute la précision désirable, que le produit intermédiaire principal de l'action de l'*acide oxalique* était une dioxaline neutre; par perte de CO^2 vers 225°, cet ester donne l'alcool allylique.

Avec l'*acide formique*, MM. Delaby et Dubois montrent qu'il se forme principalement un mélange de diformines se décomposant sous l'action de la chaleur en alcool allylique libre, formiate d'allyle, acide formique libre et eau. Les résultats de leurs recherches leur ont permis d'établir une méthode de préparation de l'alcool allylique donnant 70 0/0 du rendement théorique par rapport au glycérol mis en œuvre. Le mémoire relatif à cette communication paraîtra au *Bulletin*.

Technique de dosage du sodium.

M. Ernest Kahane présente une technique détaillée de dosage du sodium basée sur l'emploi du réactif hydroalcoolique dont il a

déjà donné la formule et qui permet de réaliser un dosage approché à moins de deux millièmes près.

Une étude complète de la question paraîtra au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 14 MARS 1930.

Présidence de M. DELÉPINE, *président*.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté :

Sont nommés membres titulaires :

MM. JEAN, René RAMBAUD, Henri BOYER.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Abram Davidovitch ROSENFELD, professeur directeur de l'institut pharmaceutique, 19, rue Pouschkinskaia ap. 1, à Kharkoff (Russie), présenté par MM. KOUSSNEV, KIPRIANOV et GABEL.

M. Norman A. SHEPARD, directeur of chemical Research, 154, Casterton Ave, à Akron (Ohio), U. S. A., présenté par MM. DELÉPINE et MARQUIS.

M. Jules GUÉRON, licencié ès sciences, filature de la M. T. O., la Pépinière, à Tlemcem (Oran), présenté par MM. DELÉPINE et GUICHARD.

M. le Président présente les félicitations de la Société à notre vice-président M. DELANGE qui vient d'être nommé chevalier de la Légion d'honneur, et à notre collègue, M. de KAP-HERR, promu officier.

Action de quelques acides organiques sur le d-pinène α.

M. DELÉPINE, avec ses collaborateurs, MM. REISMAN et SUAU, a poursuivi ses recherches sur la réaction de Bouchardat et Lafont, c'est-à-dire sur la fixation des acides organiques sur l'essence de térébenthine.

Avec M. Reisman, il a étudié l'action des acides salicylique, oxalique et benzoylbenzoïque, qui sont mentionnés dans des brevets; dans ces brevets, on ne dit pas s'il se produit de l'alcool fencbylique. Les auteurs en ont trouvé.

Avec M. Suau, il a étudié l'action des acides mono- et dichloracétiques, en vertu de leur acidité plus forte. Il se forme également de l'alcool fencbylique. Avec l'acide monochloracétique, la proportion en est même très élevée. Les auteurs, ont, en outre, observé

la production de fenchène qu'ils ont caractérisé dans les carbures récupérés, parmi les fractions à très bas point d'ébullition (143-150°). C'est la première fois qu'on a isolé un fenchène, dans de semblables réactions.

Prix J. A. Le Bel décerné une seule fois, pour la transformation de l'azote de l'air en ammoniaque par les algues ou les microbes vivant dans l'eau.

M. Le Bel a autrefois observé une algue microscopique verte, qui s'est développée spontanément dans un flacon à col droit à un moment où la température était environ de 10° C. L'eau contenue dans le flacon était à peu près du volume d'un litre; l'absorption de l'azote était assez rapide pour saturer tous les jours deux à trois centimètres cubes de liqueur décime chlorhydrique.

Malheureusement la température de la serre où l'on opérait a augmenté, et la culture fut envahie par des anguillules de fortes dimensions qui détruisirent l'algue très rapidement et il fut impossible de retrouver l'algue en question.

La première recherche que devra faire le candidat est de se procurer cette algue, d'en obtenir une culture pure, et de voir quelle proportion de chlorhydrate d'ammoniaque on peut accumuler dans un litre d'eau, car l'assimilation de l'azote était loin d'être arrêtée quand l'invasion des anguillules a mis fin aux expériences de M. Le Bel.

On se rendra compte de la quantité de chlorure ammonique qu'on peut accumuler de cette manière dans un litre d'eau, et on verra ainsi si l'ammoniaque peut être produit à un prix comparable à celui du commerce.

M. Le Bel a examiné aussi des algues vertes microscopiques existant dans les mares aux environs de Paris, mais les quantités d'ammoniaque produites par ces espèces n'étaient pas comparables à celles que fournissait l'algue qu'il avait eue entre les mains. La principale difficulté est donc de retrouver cette algue.

Il est probable que ce n'est pas l'algue elle-même qui absorbe de l'air, mais un microbe à qui elle sert de support, comme cela arrive pour les tubercules qu'on trouve sur les racines des légumineuses.

Pour vérifier cette supposition, on devra se procurer une légumineuse exempte de tubercules, en ensemençant sa graine en terrain stérile; on ajouterait à ce terrain la culture de l'algue verte, et si les tubercules se produisent cela prouvera que l'algue a apporté avec elle le microbe qui fait pousser les tubercules des légumineuses.

1° Un chèque sera envoyé au Président de la Société Française de Chimie aux conditions d'emploi.

2° Le Jury se réunira dans trois ans pour décerner le prix s'il y a lieu ; si les travaux font défaut ou sont insuffisants, on attendra encore trois ans pour décerner le prix et ainsi de suite.

3° En cas de décès ou d'impossibilité supprimant effectivement

l'un des trois membres du Jury désigné nominativement, le Conseil de la Société Chimique désignera son successeur.

4° La nationalité du candidat n'est pas prise en considération.

5° Le Jury sera composé de : M. G. Urbain ; M. A. Cotton, membres de l'Institut ; M. le Président en exercice de la Société Chimique de France : M. P. Freundler, Professeur à la Faculté des Sciences.

Société chimique de France (Strasbourg-Mulhouse)

Séance du samedi 1er février 1930.

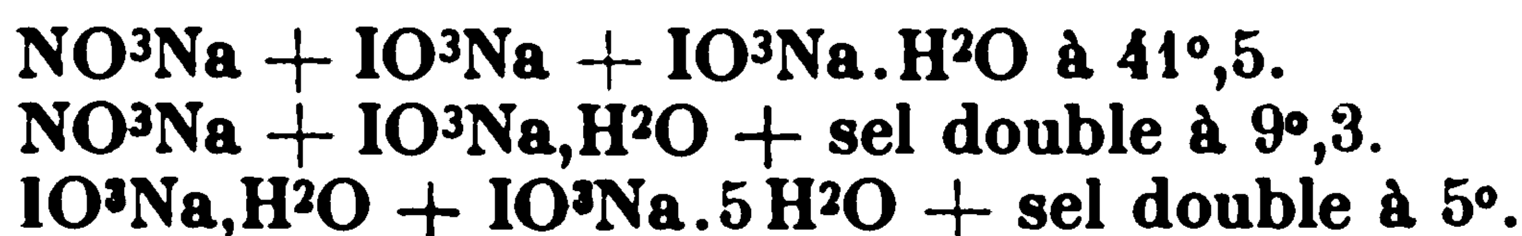
Présidence de M. Lichtenberger, *président.*

Renouvellement du Bureau.

Président :	MM.	Lichtenberger.
Vice-Présidents :		Mignonac, Hugel.
Secrétaire :		Truffault.
Secrétaire :		Cassal.
Trésorier :		Maillard.

Sel double entre NO^3Na et IO^3Na.

MM. Cornec et Spack exposent qu'ils ont reconnu l'existence d'un sel double en faisant l'étude systématique du système ternaire : eau, nitrate de sodium, iodate de sodium. Ce sel double ne se forme que dans les solutions très riches en nitrate de sodium et aux températures inférieures à 9°,3 ; sa solubilité est toujours congruente ; sa formule déterminée par la méthode des restes est $2\,IO^3Na, 3\,NO^3Na, 15\,H^2O$. Outre ce sel double il intervient quatre phases solides : NO^3Na-IO^3Na-$IO^3Na.H^2O$-$IO^3Na.5\,H^2O$ et il existe trois solutions saturées de trois phases solides :



$NO^3Na + IO^3Na + IO^3Na.H^2O$ à 41°,5.
$NO^3Na + IO^3Na,H^2O +$ sel double à 9°,3.
$IO^3Na,H^2O + IO^3Na.5\,H^2O +$ sel double à 5°.

Etude générale de l'oxydation sulfochromique des substances carbonées solides. Application au microdosage du carbone dans ces substances.

M. André Boivin expose ce qui suit :

On doit à Nicloux (1) une technique et un appareillage très ingé-

(1) Maurice Nicloux, *C. R. Ac. Sc.*, 1927, t. 184, p. 890, et *Bull. Soc. chim. biol.*, 1927, t. 9, p. 639-677.

nieux permettant le dosage de l'acide carbonique produit au cours de l'oxydation sulfochromique des substances carbonées. Grâce à cette méthode, j'ai pu faire une étude systématique de l'oxydation sulfochromique en adjoignant au dosage d'acide carbonique selon Nicloux un dosage de l'oxyde de carbone (2) présent dans les gas remplissant l'appareil en fin d'attaque.

Nombre de substances d'oxydation laborieuse ne donnent pratiquement pas d'oxyde de carbone, pendant que la plupart des corps faciles à oxyder (les sucres par exemple), en produisent d'importantes quantités. Beaucoup de corps (l'urée en particulier) ne subissent une attaque rapide qu'en milieu sulfurique pratiquement exempt d'eau. Enfin les sels d'argent catalysent puissamment l'oxydation sulfochromique, comme Simon l'a indiqué il y a quelques années déjà. En l'absence d'argent à 100°, certains corps ne sont que très lentement attaqués, pendant qu'en présence d'argent et à 100°, les mêmes corps conduisent aisément à un rendement intégral en $CO^2 + CO$. On peut très fréquemment obtenir le même résultat sans argent, mais à condition d'opérer à la température d'ébullition du mélange sulfochromique. Toutefois, à cette température élevée, la décomposition de l'acide chromique avec dégagement d'oxygène est rapide et des substances d'oxydation particulièrement difficile (graphite par exemple) peuvent rester partiellement inattaquées, faute d'oxydant.

Méthode générale de microdosage du carbone (3). *Principe* — Attaque sulfo-argento-chromique (acide sulfurique et chromate d'argent) d'abord à 100° une demi-heure, puis quelques minutes à la température d'ébullition du mélange chromique, dans un appareil de Nicloux légèrement modifié. L'acide carbonique produit par l'oxydation s'absorbe dans la potasse de l'appareil. pendant que l'oxyde de carbone, demeuré libre, se trouve mélangé en fin d'attaque à un très gros excès d'oxygène. On provoque alors la combustion de l'oxyde de carbone au contact d'un fil de platine rendu incandescent par un courant électrique, et l'acide carbonique résultant s'absorbe à son tour dans la potasse. On termine par un dosage (selon Nicloux) de l'acide carbonique total ainsi fixé.

Résultats. — J'ai pu obtenir des dosages de carbone exacts à 1 à 2 0/0 près avec de nombreux corps purs ; sucres, acides aminés, corps à noyaux benzéniques et à noyaux terpéniques, alcaloïdes, etc... et avec des matières de composition non définie, mais analysées parallèlement selon Pregl : protéines, cellulose, bois, cire, colophane, caoutchouc, houille, graphite, terre végétale, paraffine. Seuls m'ont conduit à un échec le diamant et le carborundum absolument non attaqués, et les aciers d'attaque très lente en milieu sulfurique anhydre.

Applications. — 1° On peut ainsi évaluer commodément la teneur

(2) Dosage par micro-eudiométrie selon Nicloux.

(3) Se reporter, pour tous les détails concernant appareillage et technique, à la conférençe faite récemment devant la Société de Chimie biologique, par André Boivin, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1929, t. 11, p. 1369-1409.

en carbone d'un composé organique quelconque pesé à la microbalance. La méthode est un peu moins précise que celle de Pregl mais elle est en revanche plus générale que cette dernière. En effet, les sels alcalins d'acides organiques et, en présence de chorure de sodium, maintes substances organiques non acides (urée par exemple) (4), laissent à la calcination un résidu renfermant des carbonates alcalins dont le carbone échappe évidemment au dosage selon Pregl.

2° On peut, par simple évaluation du carbone contenu dans des précipités analytiques, doser de très nombreux corps engageables en combinaisons insolubles telles que complexes cupriques, plombiques ou mercuriels, hydrazones, osazones, picrates, picrolonates, chloroplatinates, phospho- et silico-tungstates etc... Un tel dosage, qui ne demande aucun recours à la microbalance, est possible dans tons les cas où l'on pourrait utiliser la microgravimétrie. Il s'applique en outre à tous les précipités non justiciables de la gravimétrie, parce que de composition non absolument définie, que donnent maintes substances organiques avec divers sels métalliques. De tels dosages sont aisément réalisés en récueillant les précipités sur de petits filtres de Pregl spéciaux, dont la partie utile est ensuite introduite dans le tube laboratoire où se fait l'attaque sulfochromique (5).

Action du phosphore sur l'eau à l'état liquide.

MM. Hackspill et Claude exposent ce qui suit :

Le procédé Lillienroth dont les essais ont été faits en Allemagne sur une grande échelle consiste à oxyder vers 6 ou 700° la vapeur du phosphore par la vapeur d'eau avec production simultanée d'acide phosphorique et d'hydrogène.

Ipatieff et Nicolajew sont parvenus à abaisser la température de réaction jusqu'aux environs de 300° par l'emploi de pressions voisines de 300 kg., mais avec production de PH^3 presque pur. Nous sommes parvenus à faire réagir l'eau et le phosphore tous deux à l'état liquide en opérant à 300° en tube scellé en présence de divers catalyseurs miscibles ou non à l'eau parmi lesquels l'acide phosphorique à une concentration convenable. Une partie seulement de l'hydrogène se combine au phosphore sous forme de PH^3 qu'il faut détruire par divers artifices.

Sur la polymérisation de l'acétylène par l'effluve.

MM. G. Mignonac et R. Vanier de Saint-Aunay font connaître leurs expériences sur la polymérisation de l'acétylène par l'effluve sous haute fréquence. ils montrent : 1° que l'on peut obtenir les trimères de l'acétylène C^6H^6 ; 2° que ceux-ci sont uniquement

(4) P. Fleury et P. Ambert, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1928, t. 10, p. 869-878.
(5) Voir note (3).

constitués par des carbures diacétyléniques et par des carbures à la fois acétyléniques et diéthyléniques. Le benzène n'a pu être caractérisé.

La constitution des carbures a fait l'objet d'une étude approfondie. Les auteurs ont pu identifier le dipropargyle $CH\equiv C-CH^2-CH^2C\equiv CH$ et le méthyl-2-pentadiine-1.4 $CH\equiv C-CH-C\equiv CH$ celui-ci,



CH^3

inconnu jusqu'ici, donne une combinaison cuprique rouge orangé, caractéristique et une combinaison argentique jaunâtre. Ces carbures diacétyléuiques sont accompagnés par d'autres carbures ne possédant pas de fonction acétylénique vraie. L'étude de l'oxydation du mélange par le permanganate et par l'ozone à permis d'indiquer que la fraction renfermant les carbures non acétyléniques vrais devrait être principalement constitué par l'hexadiène-1.5-ine-3 $CH^2=CH-C\equiv C-CH=CH^2$.

Tous ces carbures en C^6 issus de l'acétylène manifestent une tendance très marquée à la polymérisation. Fraîchement distillés, dans le vide, ils se présentent sous forme d'un liquide mobile, incolore Eb. — 10° sous 23 mm., mais au bout de quelques minutes ce liquide prend une teinte jaune et cette coloration va en s'accentuant en même temps que la viscosité augmente. Après quelques jours, le carbure est complètement transformé en une masse solide brune. Même en solution benzénique ou éthérée la polymérisation se poursuit, quoique plus lentement. Les solutions incolores au début laissent déposer au bout de plusieurs semaines un produit solide brun jaunâtre.

Les carbures C^6H^6 conduisent par hydrogénation catalytique aux carbures saturés C^6H^{14}.

Le mécanisme de la polymérisation a été également examiné; les auteurs admettent que les molécules d'acétylène activées par les actions électriques sont fixées par les molécules d'acélylène non activées.

Sur le méthylène-aminoacétonitrile et sur l'aminoacétonitrile.

MM. G. Mignonac et A. Issler ont étudiés la dépolymérisation du méthylène-aminoacétonitrile par la chaleur, l'eau, l'ammoniac, l'anhydride acétique. L'action de l'eau en présence d'ammoniac a permis de préparer aisément l'amino-acétonitrile $NH^2-CH^2-C\equiv N$, Eb. = 48° sous 2 mm. $n_D^{13} = 1.43934$ lequel, très instable à l'air, s'oxyde et se polymérise en donnant une masse noire. Avec l'anhydride acétique, la dépolymérisation est suivie de la fixation de l'anhydride sur le monomère et l'on obtient l'acétate de méthylol-acétyl-aminoacétonilrile $CH^3-CO-O-CH^2-N-CH^2.C\equiv N$ (liq. Eb. = 162°



CH^3-CO

sous 2 mm.). Celui-ci hydrolysé conduit à l'acétylamino-acétonitrile $CH^3CONH-CH^2C\equiv N$ (crist. F. 79°, Eb. = 170° sous 2 mm.) lequel, par hydrogénation catalytique, donne la monoacétyléthylènediamine $CH^3CONH-CH^2-CH^2-NH^2$ (liq., Eb. = 131° sous 2 mm.,

chlorhydrate fond à 106°). En même temps que cette base il se forme, au cours de l'hydrogénation, la diacétyldiamino-éthylidène-éthylamine $N\langle^{CH-CH^2NH-CO-CH^3}_{CH^2-CH^2NH-CO-CH^3}$ et la diacétyldiaminodiéthylamine $NH\langle^{CH^2-CH^2NH-CO-CH^3}_{CH^2-CH^2NH-CO-CH^3}$ ces deux dernières substances ne peuvent être distillées mais par hydrolyse la première conduit à l'éthylène diamine, la deuxième à l'éthylène triamine.

La molécule non symétrique de la monoacétyléthylène-diamine soumise à l'action de la chaleur tend à donner des molécules symétriques plus stables, soit par dédoublement soit par cyclisation. Le dédoublement conduit à un mélange d'éthylène-diamine et de diacétyléthylènediamine et la cyclisation au diméthyl-2.10-tétraza-1.3.6.9-cyclodécane-$\Delta^{2.3}_{9.10}$ $NH\langle^{CH^2-CH^2-N=C-CH^3}_{CH^2-CH^2-N=C(CH^3)}\rangle NH$ (crist. F. 93°, Eb. = 203° sous 760 mm.).

L'hydrogénation directe du méthylène-amino-acétonitrile n'a pu être réalisée dans les conditions où les groupements azométhéniques et les fonctions nitriles sont habituellement hydrogénées. Ces résultats ont conduit les auteurs à adopter pour le méthylène-aminoacétonitrile la formule polycyclique déjà indiquée par eux (*Bull. Soc. chim.*, t. **41**, p. 775), formule qui complète celle déjà donné par M. Delépine. Dans cette formule les fonctions nitriles sont également dissimulées dans un cycle.

Sur quelques borates de rubidium et de caesium.

MM. A. P. Rollet et L. Andrès signalent les faits suivants :

Les borates de rubidium et de caesium ont été très peu étudiés jusqu'ici. Ces métaux ayant sensiblement les propriétés du potassium, ont peut prévoir des combinaisons identiques entre BO^3H^3 et les bases KOH, RbOH, CsOH.

L'étude du système ternaire B^2O^3, K^2O, H^2O faite par Dukelsky montre l'existence de 3 combinaisons de l'acide et de la base :

$5B^2O^3$, K^2O, $8H^2O$
$2B^2O^3$, K^2O, $4H^2O$
B^2O^3, K^2O, $2{,}5H^2O$

(*Zeit. an. Ch.*, 1906, t. **50**, p. 41).

Par action directe de l'acide borique sur le carbonate de caesium les auteurs ont obtenu des dépôts cristallins répondant aux formules suivantes :

$5B^2O^3$, Cs^2O, $8H^2O$
$2B^2O^3$, Cs^2O, $5H^2O$ (la combinaison correspondante du K n'a que $4H^2O$)

Ces deux espèces chimiques n'ont pas encore été signalées dans la littérature.

A été préparé aussi le pentaborate de rubidium déjà signalé par Rosenheim (*Zeit. anorg. Ch.*, t. **119**, p. 20, 1921), qui lui attribue la formule :



$$5B^2O^3,\ Rb^2O,\ 10H^2O$$

Par son eau de cristallisation ce corps serait analogue au sel de sodium et non au sel de potassium.

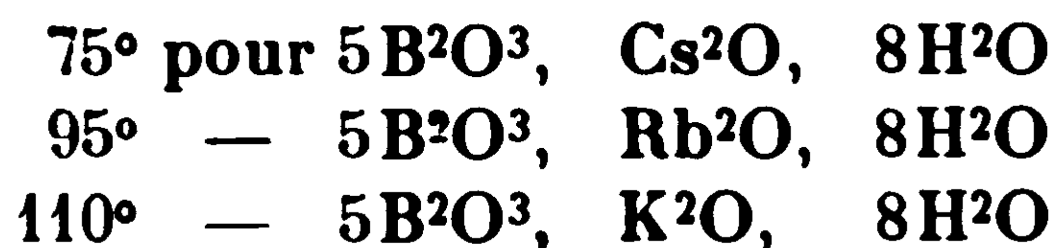
En réalité le pentaborate de rubidium a donné à l'analyse la composition suivante ;



$$5B^2O^3,\ Rb^2O,\ 8H^2O$$

ce qui rétablit l'analogie avec le potassium. De plus l'étude cristallographique montre que les pentaborates de potassium et de rubidium sont parfaitement isomorphes.

L'étude de la déshydratation des pentaborates de caesium, de rubidium et de potassium au moyen de l'appareil de MM. Hackspill et Stempfel donne des courbes identiques, le départ d'eau commence à :



75° pour $5B^2O^3,\ Cs^2O,\ 8H^2O$

95° — $5B^2O^3,\ Rb^2O,\ 8H^2O$

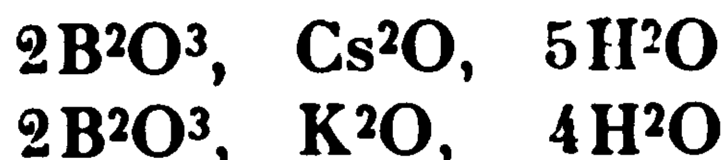
110° — $5B^2O^3,\ K^2O,\ 8H^2O$

Pour $2B^2O^3,\ Cs^2O,\ 5H^2O$, la déshydratation commence à 90°.

Des mesures de solubilité ont donné à 18° les résultats suivants :

$5B^2O^3,\ Cs^2O,\ 8H^2O$	3,00 gr	pour 100 gr. H^2O		
$5B^2O^3,\ Rb^2O,\ 8H^2O$	3,35	—	—	
$5B^2O^3,\ K^2O,\ 8H^2O$	3,66	—	—	
$2B^2O^3,\ Cs^2O,\ 5H^2O$	10,54	—	—	
$2B^2O^3,\ K^2O,\ 4H^2O$	12,39	—	—	

Les pentaborates cristallisent dans le système orthorhombique. Le diborate de caesium appartient aussi au système orthorhombique alors que le diborate de potassium cristallise dans le système rhomboédrique. Cette irrégularité peut tenir à la différence d'eau de cristallisation.



$$2B^2O^3,\ Cs^2O,\ 5H^2O$$

$$2B^2O^3,\ K^2O,\ 4H^2O$$

Deux espèces chimiques nouvelles ont été préparées (pentaborate et diborate de caesium). Une formule a été corrigée quant à l'eau de cristallisation (pentaborate de rubidium).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 37. — Les combinaisons complexes du cobalt avec la diphényléthylène-diamine; par E. N. GAPON.

(16.2.1929.)

Le problème de la structure des combinaisons complexes, surtout celle des ammoniacates et hydrates, est étroitement liée avec la question de la constitution des combinaisons ammoniacales et oxoniques. Le premier qui attira l'attention sur cette analogie fut A. Werner qui posa la question de la révision des vues sur lesquelles est fondée la théorie classique de la valence. D'après la théorie classique, dans les combinaisons ammoniacales et oxoniques, il y a de l'azote pentavalent et de l'oxygène tétravalent.



$$R^4N^V - X \qquad R^3O^{IV} - X \qquad (A)$$

En outre de tels sels normaux il existe des sels « anormaux » (1) dans lesquels à une seule molécule de base correspondent plusieurs molécules d'acide. Pour être conséquent on devrait trouver dans telles combinaisons de l'azote pentavalent et plus, ce qui serait plus conforme à la simplicité de la théorie d'autant plus qu'on rencontre également des difficultés dans la théorie de Werner pour expliquer la structure de ces combinaisons (2).

Les facteurs précités et bien d'autres (3) ont obligé A. Werner à attribuer à ces combinaisons des formules où les molécules sont liées entre elles par des valences complémentaires :



$$R^3N''' \;.....\; RX \qquad R^2O'' \;.....\; RX \qquad (B)$$

L'opinion la plus proche de la vérité serait celle du compromis d'après lequel les formules (A) et (B) pour les combinaisons ammoniacales sont des combinaisons tautomères (4). Werner explique la stéréochimie de l'azote pentavalent au moyen du modèle tétraédrique :



$$\begin{bmatrix} R_1 & & R_3 \\ & N & \\ R_2 & & R_4 \end{bmatrix} X \qquad (C)$$

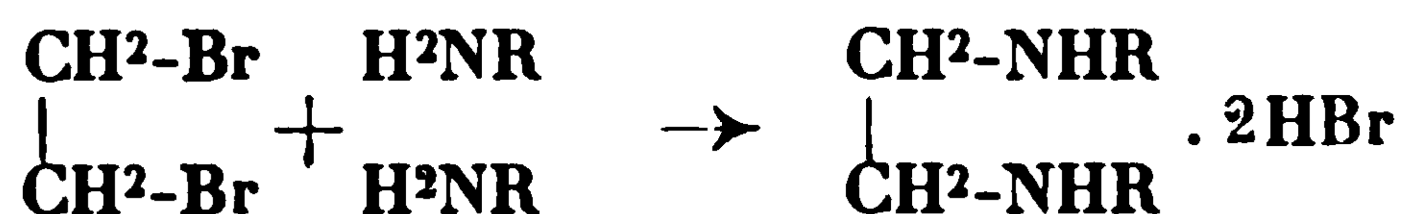
(1) A. Werner, *Neuere Anschauungen*, 1923, p. 233-234.
(2) R. Weinland, *Einfar ung in die chemie der Komplexverbindungen*, 1919, p. 246.
(3) Werner, *Loc. cit.*, 1923, p. 44-46 et 228-238.
(4) A. Hantzsch, *D. ch. G.*, 1919, t. 52, p. 1569, et E. N. Gapon, *Journ. chim. Ukr.*, 1925, t. 1, p. 595.

où X n'est pas lié directement avec l'azote. Mais pour l'explication de la stéréochimie du soufre dans les combinaisons sulfoniques, dans lesquelles, d'après A. Werner, le soufre est trivalent coordonné, on a eu recours aux hypothèses peu vraisemblables relatives à la polarisation de l'atome de soufre (5). Pour résoudre cette question on peut essayer d'obtenir des combinaisons complexes des sels avec l'atome asymétrique d'azote du type :



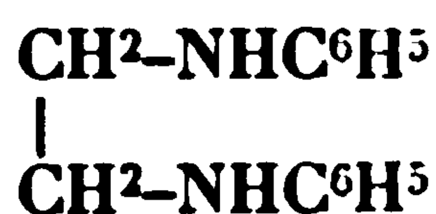
$$\left[\begin{matrix} R_1 & & R_3 \\ & N & \\ R^2 & & Me \end{matrix}\right] X \qquad (D)$$

Si de telles combinaisons peuvent être dédoublées en antipodes optiques, ce sera la preuve de la justesse de la formule (C). Dans le cas contraire, on serait obligé d'admettre que les combinaisons ammoniacales ont une structure différente de celle des métallo-ammoniacales, ce qui conduirait à la revision de la notion de liaison ionogénique et d'autres qui se trouvent à la base de la théorie de coordination. Comme les mono-amines ne forment pas de combinaisons avec les sels du cobalt (à l'exception des cobaltidioximes : L. Fchougajew) le choix tombe sur les dérivés N-substitués des éthylène-diamines. Les éthylène-diamines substituées peuvent être facilement obtenues d'après la réaction générale de Hofmann.



$$\begin{matrix} CH^2\text{-}Br \\ | \\ CH^2\text{-}Br \end{matrix} + \begin{matrix} H^2NR \\ \\ H^2NR \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^2\text{-}NHR \\ | \\ CH^2\text{-}NHR \end{matrix} . 2HBr$$

Pour les essais on a pris de la diphényléthylène-diamine :



$$\begin{matrix} CH^2\text{-}NHC^6H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}NHC^6H^5 \end{matrix}$$

On pouvait attendre que l'introduction des groupes phényliques abaissât considérablement le caractère basique de l'amine, ce qui influerait sur la stabilité et la facilité d'obtenir des combinaisons complexes. En effet, la diphényléthylènediamine possède de faibles propriétés basiques, n'est pas soluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool et l'éther L'insolubilité de la diphényléthylènediamine dans l'eau oblige de recourir à d'autres dissolvants, dans lesquels les sels de cobalt pourraient se dissoudre; l'alcool correspond à ces exigences. La faible tendance de la diphényléthylènediamine à former des combinaisons complexes fait que l'oxydation de solutions froides par un courant d'air n'atteint pas le but poursuivit. On fut obligé de faire l'oxydation dans la solution acide en faisant passer un courant d'air pendant un temps considérable

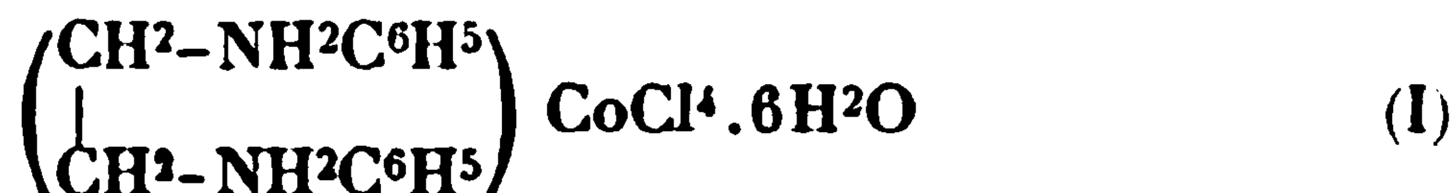
(5) A. Werner, *Lehrbuch der stereochemie*, 1904, p. 311.
(6) A. Werner, *Lehrbuch der stereochemie*, 1904, p. 316-317.

(5-7 heures). Cependant, on sait, par la littérature, que les combinaisons des sels du cobalt avec l'éthylène-diamine s'obtiennent très facilement. D'autres expériences ont été faites dans l'eau en présence de quantités considérables d'acide chlorhydrique.

La diphényléthylène-diamine s'obtient par chauffage d'une molécule de bromure d'éthylène avec 4 molécules d'aniline d'après les indications de Morley (7); elle forme des feuilles luisantes ayant le point de fusion 63°.

Partie expérimentale.

La réaction d'oxydation du sel de cobalt eu présence de diphényléthylène-diamine conduit à divers produits selon la durée de l'oxydation, la concentration en acide et d'autres conditions qui ne sont pas encore éclaircies. A cause de cela il n'a pas été possible d'expliquer nettement les raisons pour lesquelles on obtient des combinaisons complexes. Le diphényléthylène-diamine-cobalto-tétrachlorure (I) se forme par une oxydation insuffisante de la solu-



$$\left(\begin{array}{l} CH^2-NH^2C^6H^5 \\ | \\ CH^2-NH^2C^6H^5 \end{array}\right) CoCl^4.6H^2O \qquad (I)$$

tion; c'est-à-dire : 3gr,6 $CoCl^2 6H^2O$ et 6gr,5 de diphénylène-éthylène-diamine sont dissous dans 100 cc. d'alcool, on ajoute 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré (2 cc. HCl + 8 cc. H^2O). La solution est claire de couleur rose.

La solution chaude a été oxydée par un courant d'air pendant 3 h. 1/2. Après une demi-heure, la couleur est devenue rouge foncé. Après une heure de chauffe on a ajouté 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Pendant le refroidissement de la solution, se sont précipités des cristaux de couleur vert foncé qui ont été séparés des eaux-mères et lavé à l'éther. La substance verte se dissout difficilement dans l'alcool froid, mais facilement dans l'alcool chaud. Quand on a essayé de faire recristalliser cette substance dans l'alcool, elle a été décomposée. La première fraction de cristallisation se compose de deux espèces de cristaux : des aiguilles et des cubes, de couleur rouge foncé. La deuxième fraction de cristallisation a été obtenue des eaux-mères, après la séparation de la première. Les cristaux de couleur rouge foncé représentent le cobalto-chlorure; les aiguilles sont des sels du chlorure de diphényléthylènediamine.

Le produit lavé par l'éther a été soumis à l'analyse.

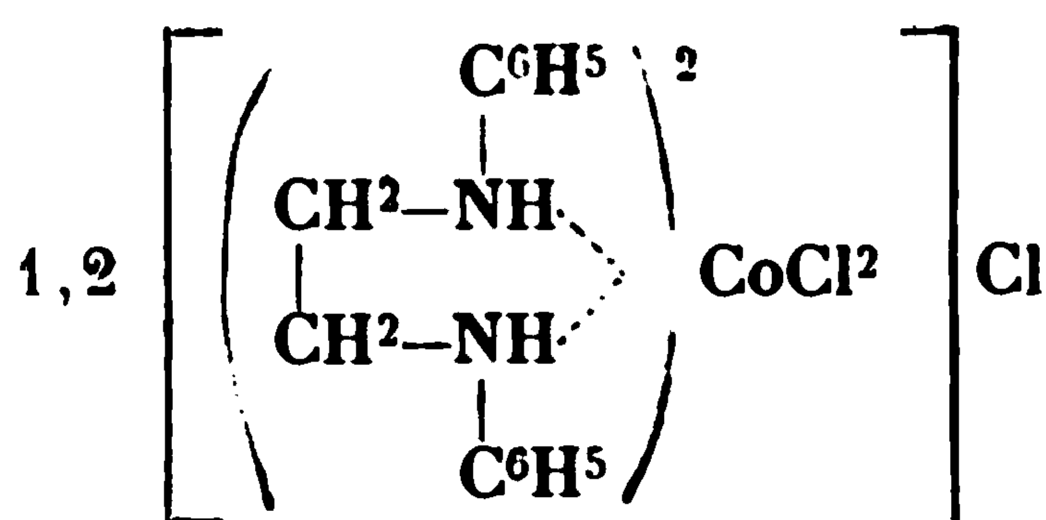
Détermination du cobalt. — Subst., 0gr,1276; $CoSO^4$, 0gr,0,0398; Co 0/0, 10,64. — Théorie pour $CoCl^4\{(CH^2NH^2C^6H^6)^2\}^2 6H^2O$: Co 0/0, 11,33.

Détermination du chlore. — Subst., 0gr,1166; AgCl, 0gr,1274; Cl 0/0, 27,02. — Théorie pour $CoCl^2\{(CH^2NH^2C^6H^5)^2\}^2 6H^2O$: 27,22.

Dans les expériences suivantes le produit de l'oxydation est le

(7) Morley, *D. ch. g.*, 1879, t. 12, p. 1793.

cis-dichlorodi[diphényléthylène-diamine]-cobalto-chlorure de couleur violette :



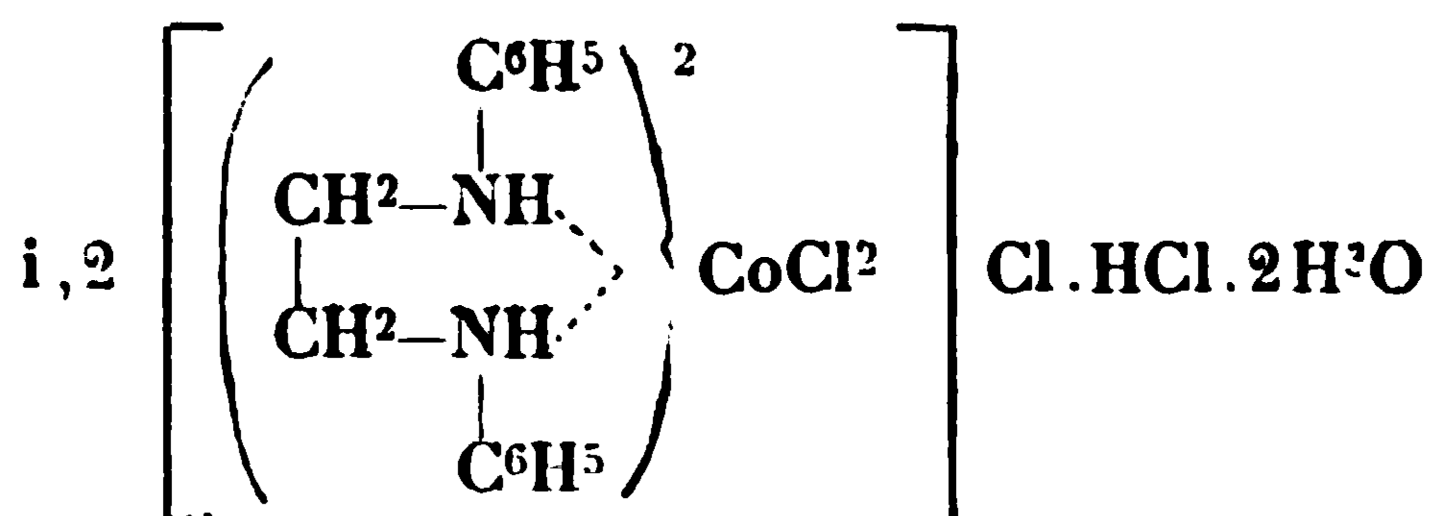
1. — On a pris 3 gr. $CoCl^2 6H^2O$ et 5 gr. diphényléthylènediamine, qui ont été dissous dans 100 cc. d'alcool et 25 cc. d'acide chlorhydrique concentré. La réaction, avec une solution froide, ne se fait pas à cause de l'évaporation de l'alcool, la diphényléthylènediamine se précipite à l'état solide. Pour cette raison on a fait l'oxydation dans la solution chaude pendant 5 heures. Pendant la concentration se sont précipités des cristaux de couleur violette insolubles dans l'éther, mais soluble dans l'alcool. Ces cristaux ont été recristallisés dans l'eau.

2. — On a pria 7 gr. $CoCl^2 6H^2O$ et 12 gr. de diphényléthylènediamine et on les a dissous dans 300 cc. d'alcool et 50 cc. HCl concentré. La solution chauffée a été oxydée par un courant d'air pendant deux heures, après qu'on a laissé refroidir. Après quelque temps on a obtenu des cristaux de couleur violette qui furent filtrés et lavés.

Détermination du cobalt. — I. Subst., $0^{gr},2583$; $CoSO^4$, $0^{gr},0676$; Co 0/0, 9.95. — II. Subst., $0^{gr},2172$; $CoSO^4$, $0^{gr},0566$; Co 0/0, 9.92. — Théorie pour $[Co\{(CH^2NHC^6H^5)^2\}^2 Cl^2]Cl$: Co 0/0 10.00.

Détermination du chlore. — I. Subst., $0^{gr},2583$; AgCl, $0^{gr},1900$; Cl 0/0, 18,20. — II. Subst., $0^{gr},2172$; AgCl, $0^{gr},1602$; Cl 0/0, 18,25. — Théorie pour $[Co\{(CH^2NHC^6H^5)^2\}^2 Cl^2]Cl$. : Cl 0/0, 18,04.

Si on fait l'oxydation dans une solution de HCl concentré on obtient le chlorhydrate-2-hydrate-*cis* isomère.



On prend 10 gr. de $CoCl^2.6H^2O$ et 17 gr. de diphényléthylènediamine et on les dissout dans l'eau et on ajoute 50 cc. HCl concentré. Dans la solution chaude on fait passer un courant d'air pendant 2 heures. La solution refroidie laisse déposer des cristaux de couleur brune d'un éclat violet, qui ont été filtrés et lavés avec de l'éther.

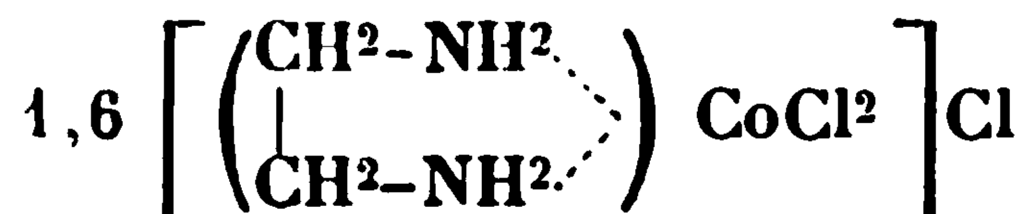
Détermination de l'azote d'après Dumas. — I. Subst., $0^{gr},2108$; N^2, $16^{cc},5$ (748 mm., 17°; N 0/0, 8,89. — II. Subst., $0^{gr},1922$; N^2, $15^{cc},0$

(741 mm., 18°); N 0/0, 8,80. — Théorie pour :


[Co{(CH²NHC⁶H⁵)²}² Cl²]Cl.HCl.2H²O : N 0/0 8,31.

Perte par dessiccation à 70-80° pendant 2 heures jusqu'à poids constant. — I. Subst., 0gr,5355; perte 0gr,0610, soit : 11,39 0/0. — II. Subst., 0gr,5354 ; perte 0gr,0575, soit : 11,48 0/0. — Théorie pour [HCl + 2H²O] : 10,95 0/0.

Trans-dichlorure de diphényléthylènediamino-cobalt-chlorure.



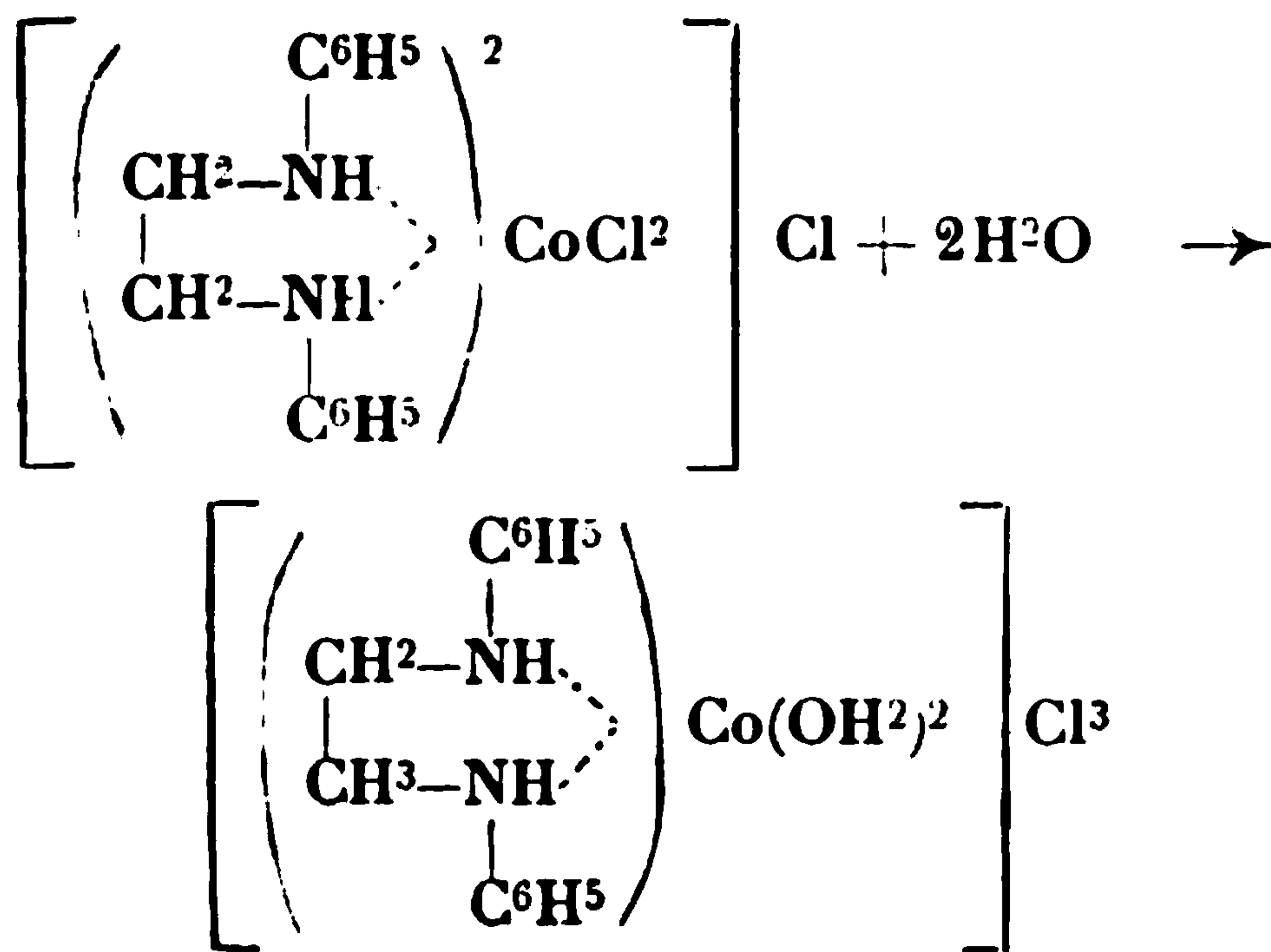
On l'a obtenu de la manière suivante : 3 gr. CoCl²6H²O et 45 gr. de diphényléthylènediamine ont été dissous dans le mélange de 100 cc. d'eau, 50 cc. d'alcool et 10 cc. HCl concentré. Cette solution est de couleur rouge. La solution chaude fut oxydée par un courant d'air pendant 7 heures.

La solution concentrée a été versée dans un cristallisoir; quelque temps après on a obtenu des cristaux de couleur rouge, ramassés en druses. Ils ont été recristallisés deux fois dans l'alcool, ces cristaux sont de couleur verte.

Détermination du cobalt. **— I. Subst., 0gr,2723; CoSO⁴, 0gr,079; Co 0/0, 9.90. — II. Subst., 0gr,2483; CoSO⁴, 0gr,0645; Co 0/0, 9.88. — Théorie pour [Co{(CH².NH.C⁶H⁵)²}² Cl²]Cl : Co 0/0, 10.00**

Détermination du chlore. **— I. Subst., 0gr,2723; AgCl, 0gr,2015; Cl 0/0, 18,3. — II. Subst., 0gr,2482; AgCl, 0gr,1824: Cl 0/0, 18.17. — Théorie pour [Co{(CH²NH.C⁶H⁵)²}²Cl²]Cl : Cl 0/0 18.04.**

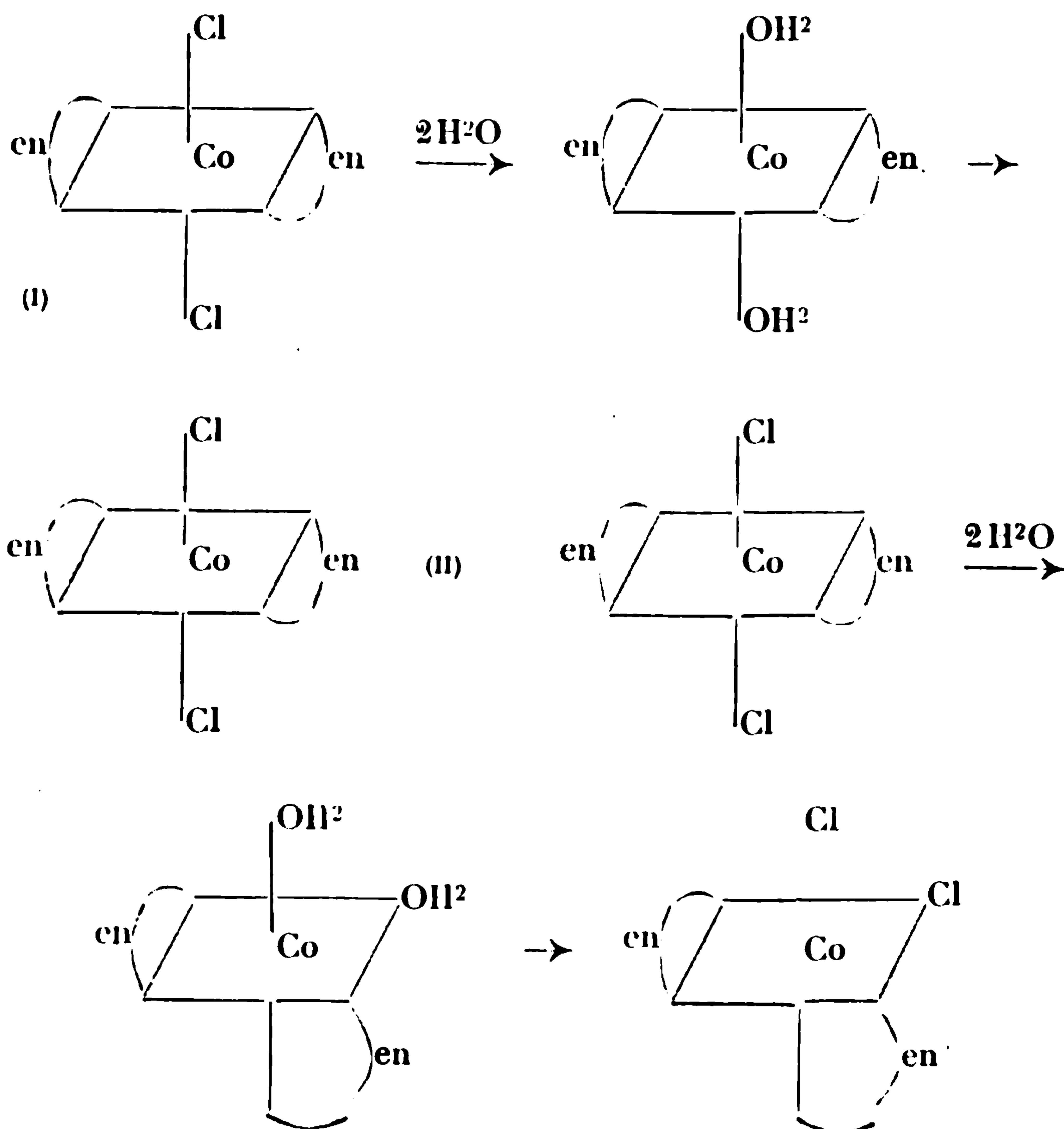
L'isomère *trans* peut être transformé en isomère *cis*. Pour celà, on mouille, dans un mortier de porcelaine, une certaine quantité du *trans* avec une petite quantité d'eau et ensuite on dessèche. On répète cette opération plusieurs fois jusqu'à ce que la masse prenne la couleur violette propre à l'isomère *cis*. La théorie de cette transformation est la suivante : lorsqu'on ajoute de l'eau il se forme du *trans*-isomère du sel diaqua :



Le sel diaqua, stéréochimiquement, peut se former de deux manières :

1° Par voie d'expulsion de deux atomes de chlore de la sphère de coordination intérieure à l'extérieur. Quand on chauffe une telle combinaison un isomère *trans* doit être régénéré. (Schéma I.)

2° Ou bien une molécule d'eau expulse un atome de chlore dans la sphère extérieure de coordination, et l'autre molécule rompt le lien complémentaire entre la diphényléthylènediamine et le cobalt, ce qui entraîne à sa suite l'ionisation du deuxième atome de chlore, et lorsqu'on chauffe une telle combinaison on obtient de l'isomère *cis*. (Schéma II.)



De telle sorte que, lorsqu'on humecte et sèche plusieurs fois, tout l'isomère *trans* se transforme en isomère *cis*.

La recherche sera poursuivie dans le sens du dédoublement des combinaisons obtenues en antipodes optiques.

(Kharkoff. Lab. de Chimie inorganique.)

N° 38. — Sur la décomposition catalytique du pentachloroéthane; par MM. A. MAILHE et SABROU.

(29.1.1930.)

L'un de nous a montré dans une communication antérieure (A. Mailhe, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 535, 1921) que l'hydrogénation des dérivés polyhalogénés des hydrocarbures aliphatiques, conduit toujours à un carbure éthylénique polyhalogéné de richesse chlorée ou bromée plus faible que celle du produit primitif. Les halogènes sont enlevés sous forme d'hydracides.

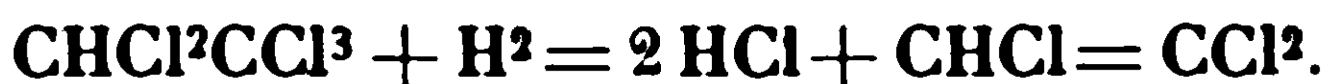
De tous les composés polyhalogénés, le pentachloro-éthane n'avait pu être encore étudié.

Ayant pu disposer d'une certaine quantité de ce produit, nous l'avons soumis à l'action hydrogénante du nickel.

En dirigeant les vapeurs de pentachloréthane, en même temps qu'un courant d'hydrogène. sur du nickel chauffé à 270°, il se produit une quantité importante de gaz chlorhydrique. Il y a en même temps départ de produits légers entraînés par le gaz. Ils décolorent le brome et brûlent avec une flamme très fuligineuse bordée de vert. On condense un liquide incolore que l'on traite à l'eau pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique qu'il a dissous.

Ce liquide, soumis à un fractionnement très serré, n'abandonne qu'un seul produit, le trichloréthylène.

En effet, la fraction qui constitue à elle seule la presque totalité du liquide catalysé — une fois que celui-ci a été débarrassé du produit primitif non transformé — a une odeur agréable de chloroforme. Elle bout à 87-88°, sa densité est $D_{15}=1,4397$ et son indice de réfraction $n_D^{15}=1,4776$. Elle absorbe le brome avec avidité. Ces caractères sont ceux du trichloréthylène, qui a pris naissance suivant la réaction :



$$CHCl^2CCl^3 + H^2 = 2\,HCl + CHCl = CCl^2.$$

C'est un composé d'une très grande stabilité qui résiste à une nouvelle hydrogénation par le nickel.

En effet, lorsqu'on dirige les vapeurs, mélangées à de l'hydrogène, sur du nickel chauffé à 300° et même 330°, on ne constate pas de dégagement sensible d'acide chlorhydrique. Le liquide recueilli, après lavage à l'eau, présente les caractères suivants :

$D_{15}=1,4391$, $n_D^{18}=1,4745$, ébullition : 87-88°, absorbe fortement le brome.

C'est du trichloréthylène non modifié qui a résisté à une attaque plus profonde de l'hydrogène, même en présence de nickel fraîchement réduit.

Nous avons essayé ensuite d'effectuer la décomposition du pentachloréthane sans faire intervenir l'hydrogène, en nous servant de chlorure de nickel comme catalyseur.

L'un de nous avait montré antérieurement (*loc. cit.*) que la décomposition des dérivés polyhalogénés des carbures aliphatiques,

effectuée sur du chlorure de baryum sec, peut conduire à deux réactions distinctes : l'une qui enlève une molécule d'hydracide, la seconde qui a lieu avec simple départ d'halogène. Ou obtient dans tous les cas un carbure éthylénique halogéné.

Lorsqu'on dirige des vapeurs de pentachloréthane sur du chlorure de nickel pulvérisé, provenant de la calcination du chlorure commercial, on constate à la température de 330°, un dégagement permanent de gaz chlorhydrique.

Le liquide catalysé que l'on recueille est distillé et fractionné. On en sépare une certaine proportion de chlorure primitif qui a échappé à la réaction. Puis, toutes les portions se fondent en une seule, bouillant à 120-122°. Ce liquide incolore a une densité $D_{20} = 1,6230$, un indice $n_D^{16} = 1,5008$. Il absorbe le brome.

C'est du tétrachloroéthylène, qui a pris naissance avec élimination de HCl, à partir du pentachloroéthane :



$$CHCl^2CCl^3 = HCl + CCl^2 = CCl^2$$

Sabatier et Mailhe, l'out déjà obtenu par réduction de l'hexachloroéthane, C^2Cl^6, en présence de nickel à 270° (*C. R.*, t. **138**, p. 409).

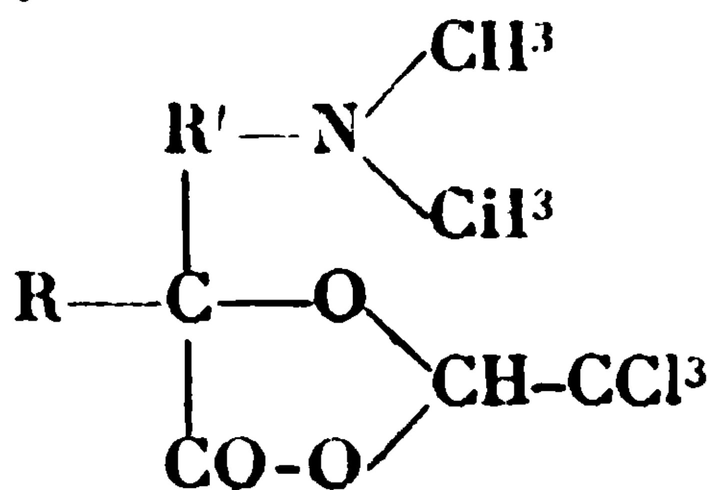
Nous avons essayé de soumettre ce dérivé tétrachloré incomplet à l'action hydrogénante du nickel. Même à des températures allant de 300 à 350°, il n'a pas été possible de détacher des atomes de chlore de la molécule en présence d'hydrogène. Ce composé s'est montré d'une stabilité très grande.

Ces résultats montrent : 1° que le pentachloroéthane, par hydrogénation sur nickel, subit à la manière des dérivés polychlorés aliphatiques, une réaction qui tend à lui enlever deux atomes de chlore, pour donner un composé chloré éthylénique très stable, le trichloroéthylène ; 2° que l'actiou du chlorure de nickel sur le pentachloroéthane a pour effet de donner avec élimination d'acide chlorhydrique, un dérivé éthylénique tétrahalogéné, le tétrachloroéthylène ; 3° que ces dérivés éthyléniques polyhalogénés résistent à 300-350° à toute action hydrogénante au contact de nickel. Ils sont stables.

N° 39. — Sur quelques combinaisons du chloral; par E. FOURNEAU et G. FLORENCE.

(17.2.1930.)

L'un de nous, en collaboration avec Mlle Brydowna (1), a obtenu, en distillant le chloral anhydre avec les éthers d'acides oxyaminés des composés du type :



qui constituent des hypnotiques excellents, à peu près dépourvus de goût. Malheureusement, ces composés se saponifient facilement en donnant du chloral et l'acide aminé alcool correspondant, et sont de ce fait inutilisables. Nous avons pensé que cette instabilité était due à la présence, dans la molécule, de la fonction aminée et que parmi les éthers sels des alcoolates de chloral, pourraient se trouver des corps biologiquement actifs, et chimiquement stables. Comme on le verra par la suite, les composés obtenus n'ont pas répondu à notre attente et se sont montrés inactifs.

1° *Ethers-sels des alcoolates de chloral.*

Oliveri en 1885 (2), avait fait agir le chlorure d'acétyle sur le chloral-allyl-alcoolate et avait obtenu l'éther acétique.

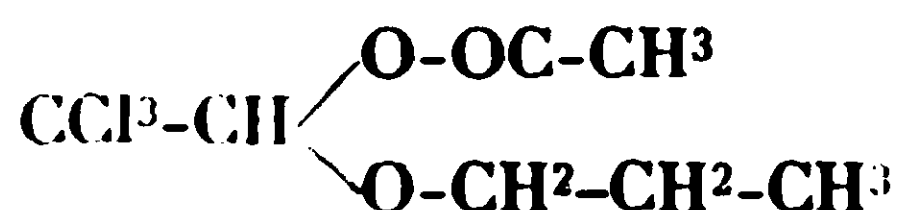
Ultérieurement Gabutti (3), en traitant certains alcoolates du chloral avec le chlorure d'acétyle avait obtenu les éthers acétiques. L'un et l'autre des auteurs italiens avaient insisté sur les rendements médiocres de l'opération, dus à la formation secondaire de chlorure d'acétyl-chloral.

Nous avons obtenu des rendements meilleurs en opérant en présence de pyridine en solution éthérée.

La technique a été la suivante :

L'alcoolate de chloral (1 molécule) a été dissous dans 5 fois son poids d'éther anhydre. La solution éthérée est placée dans un ballon, on ajoute 1 mol. 1/2 de pyridine anhydre et on refroidit fortement. On fait alors tomber goutte à goutte en agitant, 1 mol. du chlorure d'acide. Il se forme un précipité abondant, en même temps que la température du mélange réactionnel s'élève. Lorsque le chlorure d'acide est introduit, on adapte un réfrigérant à reflux et on porte à l'ébullition pendant 2 heures. Après refroidissement, le mélange est additionné d'eau jusqu'à complète dissolution du précipité. La couche éthérée est décantée, séchée sur du chlorure de calcium et distillée. Le résidu sirupeux est fractionné dans le vide. Après le passage d'un peu d'alcoolate de chloral non attaqué, le composé cherché passe à point fixe, avec des rendements variant de 65 0/0 à 70 0/0. Une seconde distillation dans le vide permet de l'obtenir tout à fait pur.

A. — *Ether acétique du propyl-chloral.*

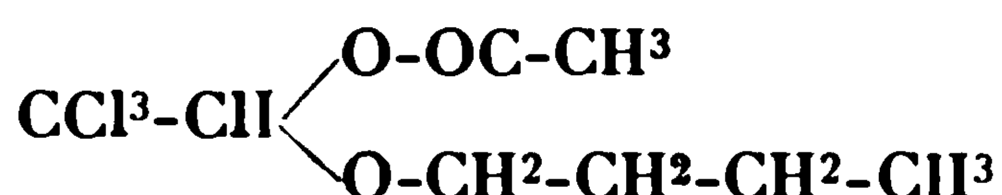


Le propyl-chloral, préparé par Gabutti, par condensation directe du chloral-anhydre avec l'alcool propylique, est un liquide dense, bouillant à 120-122°.

L'éther acétique bout à 114-116°.

Analyse. — 0gr,1819 ont donné 0gr,3127 AgCl. — Calculé pour $C^7H^{11}O^3Cl^3$: Cl 0/0, 42,68. — Trouvé : 0/0, 42.58.

2° *Ether acétique du n-butyl-chloral.*

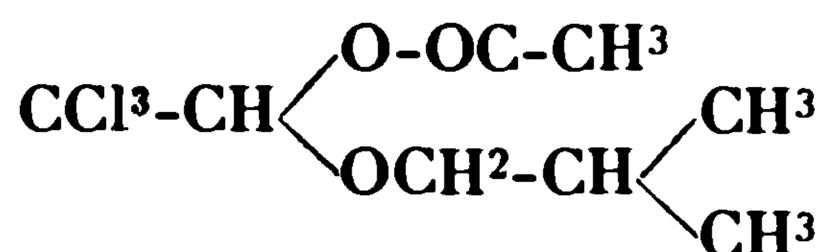


La condensation, molécule à molécule, du chloral anhydre et de l'alcool butylique normal se produit avec facilité. L'alcoolate se présente sous la forme de magnifiques aiguilles. P. F. = 49° — 50°. P. Eb. corrigé : 129-130°.

L'éthérification par le chlorure d'acétyle aboutit avec des rendements de 78 0/0 à l'acétal ; corps huileux, d'odeur faible, de densité supérieure à l'eau. P. E. à 20 mm., 129-131°.

Analyse. — 0gr,2801 donnent 0gr,4582 AgCl. — Calculé pour $C^8H^{12}O^3Cl^3$ Cl 0/0, 40,03. Trouvé : 0/0, 40,2.

3° *Ether acétique de l'iso-butyl-chloral.*

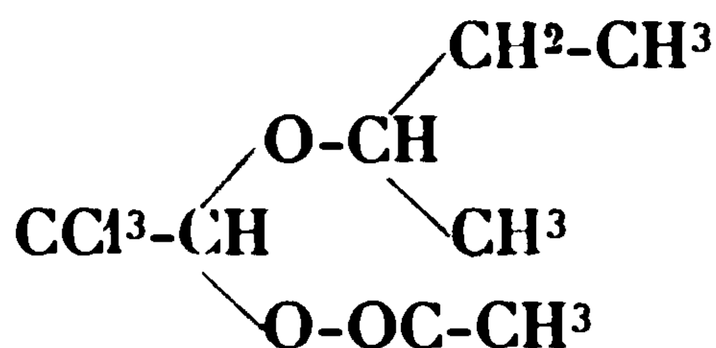


L'iso-butyl-chloral ne cristallise pas, même à la température de — 15°. Il bout sans décomposition à 122°.

Son éther acétique qui s'obtient suivant la technique habituelle avec un rendement de 72 0/0, est un liquide bouillant à 128°, sous 20 mm.

Analyse. — 0gr,5884 donnent 0gr,9646 AgCl². — Calculé pour $C^8H^{12}Cl^3O^3$: Cl 0/0, 40. — Trouvé : 0/0, 40,5.

Ether acétique du second.-butyl-chloral.

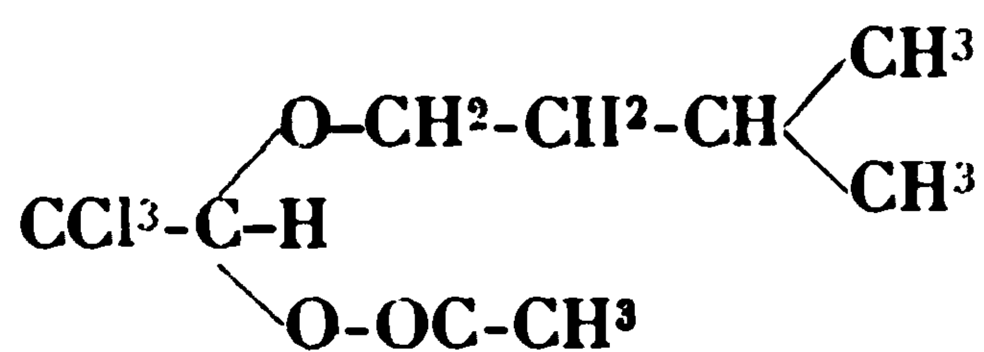


La condensation du chloral anhydre avec l'alcool butylique secondaire se produit avec une forte élévation de température, en même temps que le mélange prend une légère teinte rose. Le corps passe incolore à 120-121° avec un rendement de 70 0/0.

L'éther acétique est obtenu avec des rendements moins bons que précédemment, 65 0/0. Il passe à 126° à 20 mm.

Analyse. — 0gr,3125 donnent 0gr,5109 AgCl. — Calculé pour $C^8H^{12}Cl^3O^3$ Cl 0/0, 40. — Trouvé : 0/0, 40,42.

Ether acétique de l'iso-amyl-chloral.

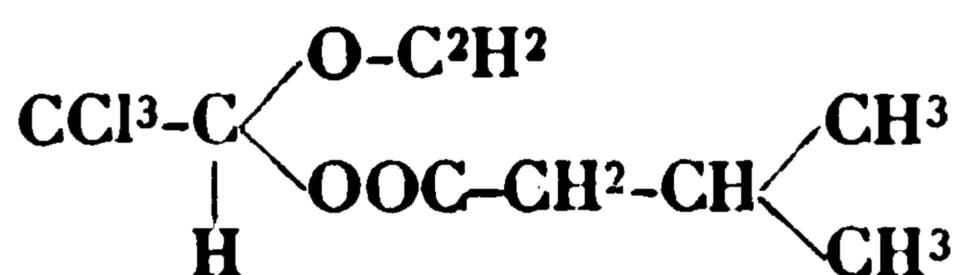


L'iso-amyl-alcoolate de chloral $C^7H^{13}O^2Cl^3$ a été préparé suivant la technique de Mendelsohn Bartholdy (4) par action directe du chloral-anhydre sur l'alcool iso-amylique. Il se présente après recristallisation dans un mélange de chloroforme et de ligroïne sous forme de magnifiques aiguilles fondant à 56°.

Par action du chlorure d'acétyle en solution éthérée, et en présence de pyridine, on obtient avec des rendements de 74 0/0 l'éther correspondant bouillant à 138° sous 20 mm. Sirop épais, à peu près dépourvu de goût et d'odeur.

Analyse. — 0gr,4550 ont donné 0gr,6917 AgCl; 0gr,5650 ont donné 0gr,8753 AgCl. — Calculé pour $C^9H^{11}Cl^3O^3$: Cl 0/0, 38,3. Trouvé : 0/0, 37,6, 38,29.

Ether iso-valérianique de l'éthylate de chloral.



Ce corps a été obtenu en faisant agir dans les conditions expérimentales précédentes le chlorure d'iso-amyle sur l'éthylate de chloral. Les rendements ont été bien moins bons 41 0/0. Il se forme en effet une forte proportion d'iso-amylate d'éthyle.

Liquide épais, bouillant à 143° sous 20 mm. à odeur amylique assez prononcée.

Analyse. — 0gr,1252 ont donné 0gr,1894 AgCl. — Calculé pour $C^9H^{15}Cl^3O^3$: Cl 0/0, 38,3. — Trouvé : 37,3.

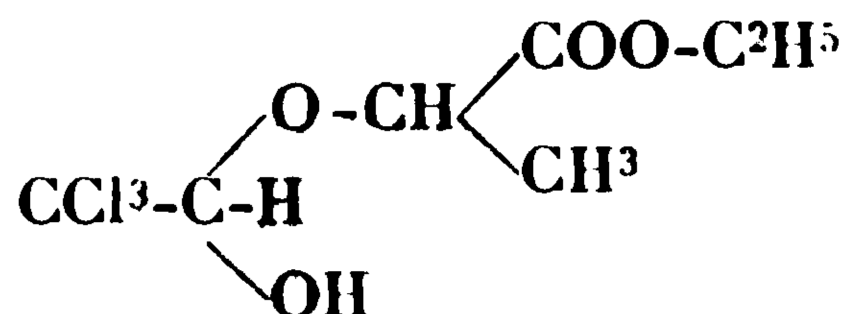
2° Condensation du chloral avec les éthers éthyliques des acides alcools.

Tous les corps précédents ont été essayés sur le poisson et sur le chien. Ils se sont montrés complètement dépourvus d'activité. Nous nous sommes alors proposés de préparer des composés qui présenteraient comme ceux obtenus avec Mlle Brydowna une structure cyclique, pensant que la fonction biologique pouvait être liée à la présence de ce groupement.

Or, tandis que l'on obtient facilement la cyclisation en distillant le chloral anhydre avec les éthers d'acides oxy-aminés, il n'en est plus de même, lorsque l'on distille le produit de condensation du chloral avec les éthers des acides alcools. Cette condensation aboutit en effet à des produits instables, se décomposant par la distillation, et il est impossible de les purifier par cette voie. Nous

n'avons pu les obtenir qu'à un état de pureté relatif, en les lavant plusieurs fois à l'eau glacée, et séchant soigneusement sur le chlorure de calcium.

A. — *Condensation du chloral avec le lactate d'éthyle.*



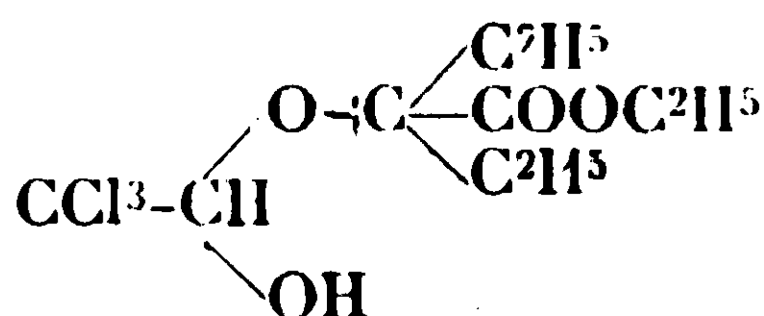
Le lactate d'éthyle a été préparé par la méthode de Ciemensen et Heltmann (5), en faisant bouillir pendant 24 heures un mélange de 100 gr. d'acide lactique et de 200 gr. d'alcool absolu en présence de 75 gr. de sulfate de cuivre anhydre. On obtient l'éther avec un rendement de 74 0/0. P. E. 154-155°.

La condensation avec le chloral anhydre se fait à la température ordinaire. On introduit lentement l'éther lactique sur un excès d'aldéhyde en refroidissant sous un robinet d'eau. On abandonne en agitant de temps en temps pendant 48 heures. On traite alors, le produit de la réaction par l'eau glacée. L'éther, plus dense que l'eau, est décanté dans une ampoule à robinet, on lave ainsi plusieurs fois pour dissoudre l'excès de chloral, on sèche soigneusement sur le chlorure de calcium anhydre.

L'éther ainsi obtenu se présente sous la forme d'un liquide incolore, dense, à odeur désagréable. Lorsqu'on le distille, il se décompose en ses constituants. Nous n'avons pu le faire cristalliser, même à — 18°.

Analyse. — 0gr,2325 ont donné 0gr,3682 AgCl; 0gr,3014 ont donné 0gr,4769 AgCl. — Calculé pour $C^7H^{11}O^4Cl^3$: Cl 0/0, 40,1. — Trouvé : 0/0 38,6, 38,9.

B. — *Condensation du chloral avec l'oxy-diéthyl-acétate d'éthyle.*



L'éther éthyiique de l'acide oxy-diéthyl-acétique a été obtenu par l'aotion du bromure d'éthyle magnésium sur l'oxalate d'éthyle. P. E. = 175°.

La condensation avec l'aldéhyde se produit difficilement avec des rendements médiocres. Le corps obtenu se décompose par distillation. Nous avons essayé de le purifier, suivant la technique précédente. Il se condense en réalité rapidement, en donnant naissance à des produits résineux.

Les deux corps précédents ont été essayés sur les poissons et sur le chien. Dans l'un et l'autre cas, ils ne présentent aucune propriété hypnotique, mais par contre, ne semblent pas dépourvus

de toxicité. C'est ainsi que les poissons meurent rapidement après avoir été plongés dans l'eau préalablement agitée avec le produit de condensation du chloral avec le lactate d'éthyle, tandis que les chiens présentent une intolérance gastrique suivie de vomissements.

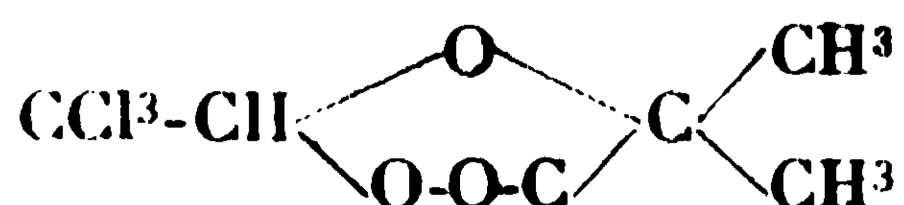
3° *Produits de condensation du chloral anhydre avec les acides alcools.*

Wallack (6), en 1878 avait condensé certains acides alcools, l'acide glycolique et l'acide lactique entre autres, avec le chloral anhydre et avait obtenu les chloralides correspondants. Ceux-ci avaient été essayés sur le chien par Richet et Hanriot (7). Les résultats négatifs obtenus par ces auteurs les ont incités à étudier les produits de condensation du chloral avec le glucose et les ont mis ainsi sur la voie de la découverte du chloralose.

Nous avons pensé qu'en nous adressant à des acides à chaîne plus ramifiée, on pourrait peut-être voir apparaître des propriétés physiologiques, suivant une loi à peu près générale en pharmacodynamie.

C'est pourquoi nous avons condensé le chloral anhydre avec les acides α-oxy-isobutyrique et α-oxy-méthyl-éthyl-acétique.

A. — *Chloralide de l'acide α-oxy-isobutyrique.*



On fait agir en tube scellé pendant 6 heures à 100° un mélange équi-moléculaire de chloral anhydre et d'acide α-oxy-iso-butyrique.

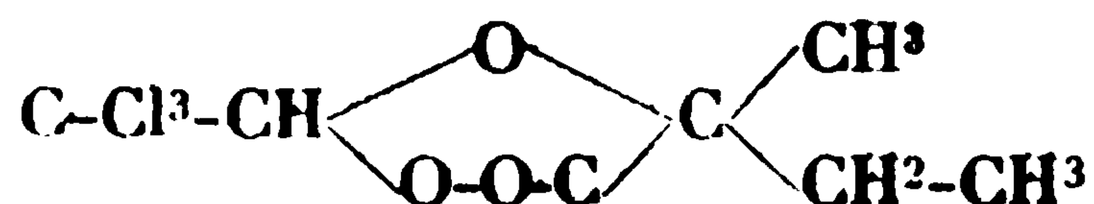
Après refroidissement, le tube contient une masse cristalline à peine colorée en blanc jaunâtre que l'on purifie très facilement en la dissolvant dans l'alcool et en précipitant par l'eau et en faisant recristalliser dans l'alcool dilué.

Le chloralide ainsi obtenu se présente sous la forme de jolis cristaux fondant à 70-71°.

Analyse. — 0gr,3774 donnent 0gr,6853 AgCl; 0gr,2878 donnent 0gr,4984 AgCl. Calculé pour $C^6H^7O^3Cl^3$: Cl 0/0, 45,8. — Trouvé : 0/0, 45,4, 45,2.

Le corps est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, et le sulfure de carbone. Il est complètement insoluble dans l'eau.

Chloralide de l'acide oxy-méthyl-éthyl-acétique.



Ce corps s'obtient avec la même facilité et suivant la même technique que le précédent. Condensation en tube scellé pendant 6 h. à 100° de quantités équimoléculaires de chloral anhydre et d'acide

α-oxy-méthyl-éthyl-acétique. Purification comme précédemment. Aiguilles blanches fondant à 74-75°.

Analyse. — 0gr,1884 ont donné 0gr,3201 AgCl; 0gr,2135 ont donné 0gr,3684 AgCl. — Calculé pour $C^7H^9O^3Cl^3$: Cl 0/0, 43,08. — Trouvé : 0/0, 42,27 42,19.

Soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone. Insoluble dans l'eau.

Ces deux composés essayés aussi bien sur le poisson que sur le chien, se sont montrés complètement inactifs.

L'échec de ces tentatives ne nous semble pas cependant sans enseignement. Il fait apparaître le rôle que peut jouer dans des corps de cette série, un groupement aminé qui, à première vue, apparaît, cependant, sans tendance narcotique, mais qui doit faciliter la libération du chloral dans l'organisme, cette libération se faisant déjà à l'air en présence d'humidité. Des expériences complémentaires, entreprises dans cette voie, doivent confirmer ou infirmer cette façon de voir.

BIBLIOGRAPHIE.

1. — FOURNEAU et Mlle BRYDOWNA, *Bull. Soc. chim.*, 1023, t. **4**, p. 43.
2. — OLIVERI, *Gaz. chim. ital.*, 1884, t. **14**, p. 13.
3. — GABUTTI. *Gaz. chim. ital.*, 1901, t. **21**, p. 86.
4. — MENDELSOHN BARTHOLDY, *D. ch. G.*, t. **3**, p. 444.
5. — CLEMMENSEN et HEITMANN, *Am.*, t. **42**, p. 328.
6. — WALLACH, *Lieb. Ann.*, t. **193**, p. 34.
7. — RICHET et HANRIOT, *C. R.*, t. **116**, p. 63.

(Travail du Laboratoire de Chimie Thérapeutique de l'Institut Pasteur et du Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté de Médecine de Lyon.)

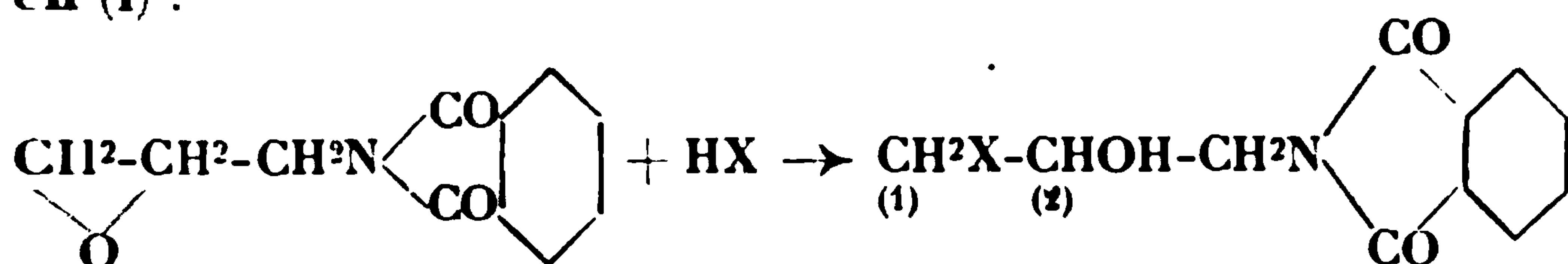
N° 40. — Action des hydracides sur l'épihydrine-phtalimide; par M. WEIZMANN et S. MALKOWA.

(17.2.1930.)

Les dérivés halogéno-aminés de la glycérine peuvent se préparer d'après une méthode que nous avons établie avec M. Haskelberg et qui est basée sur l'emploi de l'allyl-phtalimide (1). Le présent travail décrit une préparation qui utilise comme matière première l'épibromhydrine qui réagit sur la phtalimide potassique en donnant l'épihydrine-phtalimide. Lorsqu'on essaie ensuite d'ouvrir le cycle oxyde d'éthylène par l'action des hydracides, soit en solution aqueuse, soit à l'état gazeux et anhydre, on fixe non pas une molé-

(1) WEIZMANN, HASKELBERG et MALKOWA, *Zeit. fur Phys. Chem.*, 1929, t. 184, p. 241.

cule d'eau, mais une molécule d'hydracide, l'halogène se plaçant en (1) :



En saponifiant ensuite le composé obtenu on obtient le dérivé amino-halogéné de la glycérine.

Pour déterminer la position de l'halogène dans l'amino-halogéno-glycérine obtenue, on a traité ce produit par la benzaldéhyde en vue de comparer les oxazolidines halogénées avec les dérivés correspondants obtenus par Max Bergmann et collab. (2). On a ainsi constaté que le corps obtenu par l'action de HCl est le chloro-1-oxy-2-amino-3-propane, puisque la combinaison avec la benzaldéhyde donne la phényl-2-chlorométhyl-5-oxazolidine. Nous avons également préparé les dérivés bromés correspondants. En ouvrant le groupe « épi » par HI (sec ou aqueux) nous avons bien obtenu la monoiodoglycérine-phtalimide, mais nous n'avons pu obtenir l'iodo-amino-glycérine; si l'on fait agir les acides chlorhydrique ou bromhydrique, il y a décomposition et l'iode sublime.

Il nous a paru intéressant de déterminer l'influence de la concentration quand on cherche à ouvrir le cycle oxydique par les hydracides aqueux. On pouvait s'attendre à ce que les acides étendus provoquent une hydrolyse dans le sens de la formation de la phtalimide-glycérine. Nous avons chauffé l'épihydrine-phtalimide avec de l'acide chlorhydrique à 25, 15, 10, 5 et 1 0/0 ainsi qu'avec de l'acide bromhydrique à 48, 24, 12, 6 et 1 0/0, dans tous les cas nous avons obtenu les mêmes dérivés halogénés. Il y a seulement cette différence qu'avec les acides concentrés, la réaction s'amorce spontanément avec un échauffement notable tandis qu'avec les acides étendus (moins de 10 0/0 pour HCl et de 12 0/0 pour HBr) il faut chauffer pour que la réaction se déclanche.

Gabriel et Ohle (3) ont préparé quelques-uns de ces composés par d'autres méthodes.

Partie expérimentale.

1° *Epihydrine-phtalimide.*

On mélange en une bouillie 50 grammes de phtalimide potassique sèche avec un excès d'épibromhydrine et on chauffe jusqu'à ébullition au bain d'huile, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On évapore sous pression réduite puis refroidit dans le mélange réfrigérant, ajoute de l'eau froide et agite jusqu'à prise en masse. Après recristallisation dans l'alcool on obtient de petits cristaux blancs F. 93-94°.

Rendement : 75 0/0 de la théorie.

(2) Max Bergmann, Fritz Radt et Erwin Brandt, *D. ch. G.*, 1921 t. 54, p. 1645.

(3) Gabriel et Ohle, *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 820.

Analyse. — 1° Combustion. Subst., $0^{gr},2142$; CO^2, $0^{gr},5096$; H^2O, $0^{gr},6049$. — Trouvé : C 0/0 64,89; H 0/0, 4,67. — Calculé pour $C^{11}H^9O^3N$: C 0/0, 65,32; H 0/0, 4,43.

2° Dosage d'azote (Kjeldahl) : Subst., $0^{gr},1010$; HCl $n/20$ $9^{cc},5$. — Trouvé : N 0/0 6,9. — Calculé : 6,6.

2° *Monochloro-glycérine-phtalimide*
(*chloro-1-oxy-2-propyl-phtalimide*).

1° Avec HCl sec.

On dissout 20 gr. d'épihydrine-phtalimide dans 80 gr. de chloroforme et on sature la solution par un courant de HCl sec en refroidissant à l'aide de mélange réfrigérant. On lave la solution à l'eau, puis à la soude et de nouveau à l'eau, sèche sur du chlorure de calcium, puis évapore le chloroforme. On obtient un produit pur F. 96-97° après recristallisation dans la ligroïne. Rendement presque théorique.

Analyse — 1° Dosage de l'azote (Kjeldahl) : Subst., $0^{gr},0548$; $4^{cc},45$ de HCl $n/20$. — Trouvé : Azote 0/0, 5,7. — Calculé pour $C^{11}H^{10}O^3NCl$: 5,8.

2° Dosage du chlore : Subst, $0^{gr},7470$; AgCl, $0^{gr},0883$. — Trouvé Chlore 0/0, 14,9. — Calculé : 14,8.

3° Avec HCl aqueux.

On ajoute 50 gr. d'une solution de HCl à 25 0/0 à 20 gr. d'épihydrine-phtalimide. Le mélange s'échauffe spontanément, on chauffe une heure au bain-marie pour achever la réaction ; à ce moment tout est dissous. Lorsqu'on ajoute de l'eau froide, il précipite une masse cristalline qui, recristallisée dans la ligroïne, se présente sous la forme de petits cristaux blancs F. 96-97°. L'analyse confirme que le corps obtenu est identique au précédent.

Dosage de l'azote : Subst., $0^{gr},7040$; $8^{cc},25$ de HCl $n/20$. — Trouvé : N 0/0, 5,6. — Calculé : 5,8.

3° *Chlorhydrate du chloro-1-oxy-2-amino-3-propane*
(CH^2Cl-CHOH-CH^2NH^2.HCl).

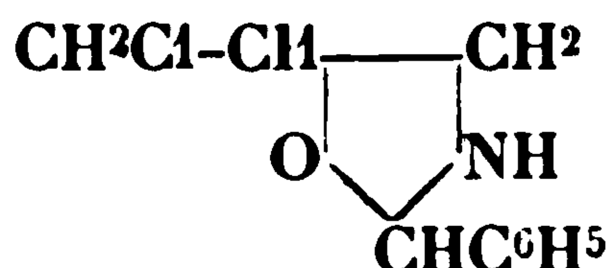
On fait bouillir pendant 4 heures au réfrigérant à reflux, un mélange de 25 gr. de monochloroglycérine-phtalimide et 150 gr. de HCl concentré. L'acide phtalique précipite; on refroidit fortement et filtre. Le filtrat est évaporé à sec dans le vide. On ajoute à plusieurs reprises de l'alcool et on distille chaque fois afin de débarrasser le produit des dernières traces d'acide chlorhydrique.

Après deux cristallisations dans l'alcool on obtient de gros cristaux prismatiques F. 101-102°. Rendement 75 0/0.

Il convient de signaler qu'on obtient indifféremment le même produit que la chloro-1-oxy-2-propyl-phtalimide ait été préparée à l'aide de HCl sec ou aqueux.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1200$; $16^{cc},38$ de HCl $n/20$; N 0/0, 9,55. — Calculé pour C^3H^9ONCl : 9,59.

4° *Phényl-2-chlorométhyl-5-oxazolidine.*



On mélange 7 gr. de chloro-1-oxy-2-amino-3-propane avec 5gr,3 de benzaldéhyde fraîchement distillée, on ajoute ensuite un peu d'eau et 5 gr. de CO^3K^2 et agite fortement pendant quelques minutes. Il se forme un produit dur F. 82-83° (alcool).

Analyse. — Dosage de l'azote : Subst., 0gr,1340; 13 cc. de HCl *n*/20. — Trouvé : N 0/0, 6,8. — Calculé pour $C^{10}H^{12}ONCl$: 7 0/0.

Le produit est donc analogue à celui qui a été obtenu par Max Bergmann (*loc. cit.*)

5° *Bromo-1-oxy-2-propylphtalimide.*

1° Avec HBr aqueux.

On mélange 20 gr. d'épihydrine-phtalimide avec 10 gr. de HBr à 48 0/0; le mélange s'échauffe. On maintient une demi-heure au bain-marie. Par addition d'eau, il précipite un produit cristallin. Par recristallisation dans l'alcool, puis dans la ligroïne, on obtient des cristaux blancs F. 112.

Analyse. — *a*) Azote : Subst., 0gr,0633; 4cc,4 de HCl *n*/20. — Trouvé : N 0/0, 4,9. — Calculé pour $C^{11}H^{10}O^3NBr$: 4,90.

b) Brome : Subst., 0gr,1820; AgBr, 0gr,1197. — Trouvé : 0/0, 28,13. — Calculé : 28,17.

2° Avec HBr sec.

On dissout 20 gr. d'épihydrine-phtalimide dans 120 gr. de chloroforme sec et sature la solution de HBr sec en refroidissant énergiquement. On lave le liquide au bicarbonate de soude, puis à l'eau et sèche au chlorure de calcium. On distille les trois quarts du chloroforme et ajoute de l'éther de pétrole. Le précipité est recristallisé dans la ligroïne. On obtient des cristaux F. 112°,5. Le produit est entièrement identique au précédent comme le montre l'analyse.

Dosage de l'azote : Subst., 0gr,0640; 4cc,65 de HCl *n*/20. — Trouvé : N 0/0, 5,0. — Calculé : 4,9.

6° *Bromhydrate de bromo-1-oxy-2-amino-3-propane*
$CH^2Br\text{-}CHOH\text{-}CH^2NH^2.BrH$.

On ajoute 250 gr. de HBr à 48 0/0 à 25 gr. de bromo-1-oxy-2-propyl-phtalimide et chauffe au bain d'huile, avec réfrigérant à reflux, pendant 5 heures. L'acide phtalique précipite, après refroidissement on filtre et évapore l'acide bromhydrique sous pression réduite. Le produit obtenu est séché sur assiette poreuse puis recristallisé à deux reprises dans l'alcool. On obtient de gros cristaux prismatiques F. 113-113°,5. Rendement satisfaisant. Ici encore

signalons que nous avons obtenu le même corps en partant de la bromo-1-oxy-2-propyl-phtalimide préparée en utilisant l'acide bromhydrique en solution aqueuse ou à l'état gazeux anhydre.

Analyse. — *a*) Dosage de l'azote : Subst. 0gr,1250; 10cc,5 de HCl $n/20$; N 0/0 5,88. Subst., 0gr,2000; 16cc,8 de HCl $n/20$; N 0/0 5,89. — Calculé pour $C^3H^9ONBr^2$: 5.96.

b) Dosage de HBr : Subst., 0gr,5000; AgBr, 0gr,4040. — Trouvé : HBr 0/0, 34. — Calculé : 34.

c) Dosage du Br total : Subst., 0gr,2015; AgBr, 0gr,3147. — Trouvé : Br 0/0, 67,5. — Calculé : 68.

7° *Phényl-2-bromométhyl-5-oxazolidine.*

On mélange 9 gr. de bromhydrate de bromo-1-oxy-2-amino-3-propane avec 4 gr. de benzaldéhyde, 5 cc. d'eau et 3 gr. de CO^3K^2. On agite et abandonne une demi-heure dans la glace. Dès que la masse est cristallisée on filtre, sèche et recristallise dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'éther de pétrole. Petites aiguilles F. 80-81°.

Analyse. — *a*) Dosage de l'azote : Subst., 0gr,0,0800; 6cc,6 de HCl $n/20$; N 0/0, 5,77. — Calculé pour $C^{10}H^{12}ONCl$: 5,78 0/0.

b) Dosage de Br : Subst., 0gr,1268; AgBr, 0gr,0972. — Trouvé : Br 0/0, 32,8. — Calculé : 33,05.

8° *Iodo-1-oxy-2-propyl-phtalimide.*

1° Avec HI sec.

On dissout 20 gr. d'épihydrine-phtaiimide dans 100 gr. de chloroforme. Dans le mélange refroidi par de la glace on fait passer un courant d'acide iodhydrique obtenu en faisant couler la solution aqueuse de densité 1,70 sur de l'anhydride phosphorique. Le courant gazeux est interrompu quand l'augmentation de poids est de 15 gr. environ. On lave à la soude, puis à l'eau, évapore le chloroforme et recristallise dans l'alcool. Cristaux jaune clair F. 124°.

Analyse. — *a*) Dosage de l'azote : Subst., 0gr,1290; 8cc,15 de HCl $n/20$. — Trouvé : N 0/0, 4,4. — Calculé pour $C^{11}H^{13}O^3NI$: 4,23.

b) Dosage de I : Subst., 0gr,1620; IAg, 0gr, 1124. — Trouvé : I 0/0, 38,30. — Calculé : 38,37.

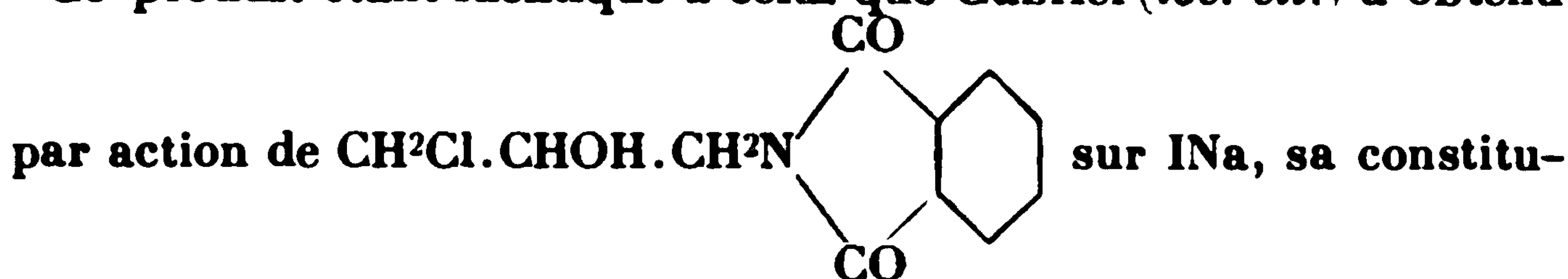
2° Avec IH aqueux.

On mélange 20 gr. d'épihydrine-phtaiimide avec 50 gr. d'acide iodhydrique aqueux ($d = 1,70$) le mélange s'échauffe. On chauffe une demi-heure au bain-marie, refroidit et ajoute de l'eau, le précipité est filtré et recristallisé dans l'alcool.

Analyse. — 1° Dosage de l'azote : Subst., 0gr,1045; 6cc,5 de HCl $n/20$. — Calculé : N 0/0, 4,23. — Trouvé : 4,3.

2° Dosage de l'iode : Subst., 0gr,1314; IAg, 0gr,0925. — Trouvé : I 0/0, 38,22. — Calculé : 38,37.

Ce produit étant identique à celui que Gabriel (*loc. cit.*) a obtenu par action de $CH^2Cl.CHOH.CH^2N$ sur INa, sa constitution est donc nettement établie.



(Université hébraïque de Jérusalem,
Laboratoire de Chimie Industrielle).

N° 41. — Sur les aminoxydes des alcaloïdes. (VI). N-oxydes d'hydrastine et de narcotine; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(28.2.1930.)

Dans notre première étude d'ensemble (1) sur les aminoxydes des alcaloïdes, nous avions reconnu que la formation des N-oxydes tertiaires était plus ou moins influencée par le voisinage à l'azote basique d'un groupement carboxyle libre, ou même éthérifié.

Lorsque le noyau contient la copule alcool de l'éther-sel, la fixation de l'oxygène sur l'azote n'est que partiellement entravée par l'hydrolyse concomitante de cet éther (atropine, scopolamine); mais lorsqu'il contient le groupement carboxyle (cocaïne, arécoline) il ne se forme plus du tout d'aminoxyde et la saponification est pratiquement totale.

Il était intéressant de poursuivre cette investigation sur des bases possédant une fonction lactone voisine du noyau basique : la pilocarpine, l'hydrastine, la narcotine, etc... La faible basicité de ces deux derniers alcaloïdes était également un élément qui pouvait entraver la formation de l'aminoxyde ou tout au moins en modifier les caractères principaux.

La première de ces bases, la pilocarpine, ne nous a jusqu'à présent jamais donné de composé N-oxydique, le noyau méthylimidazol, quoique basique, ne réagissant pas avec H^2O^2 dans les conditions variées où nous nous sommes placés. Il n'en est pas de ême du noyau tétrahydroisoquinoléique de l'hydrastine et de lao-m narcotine. Malgré le voisinage de la lactone du groupement méc nique, ces alcaloïdes nous ont conduits, l'une et l'autre, à de véritables N-oxydes, dont l'étude se révéla curieuse à plus d'un titre.

Notre attention avait déjà été attirée sur cette question, il y a quelque temps, par un travail de MM. Drummond et Mc Millan (2). Ces derniers décrivaient, en effet, sous le nom de N-oxyde de narcotine, un produit qu'ils avaient obtenu par l'action de H^2O^2 sur la narcotine, et dont aucune des propriétés ne cadrait avec les caractères généraux aujourd'hui bien connus de cette classe de corps.

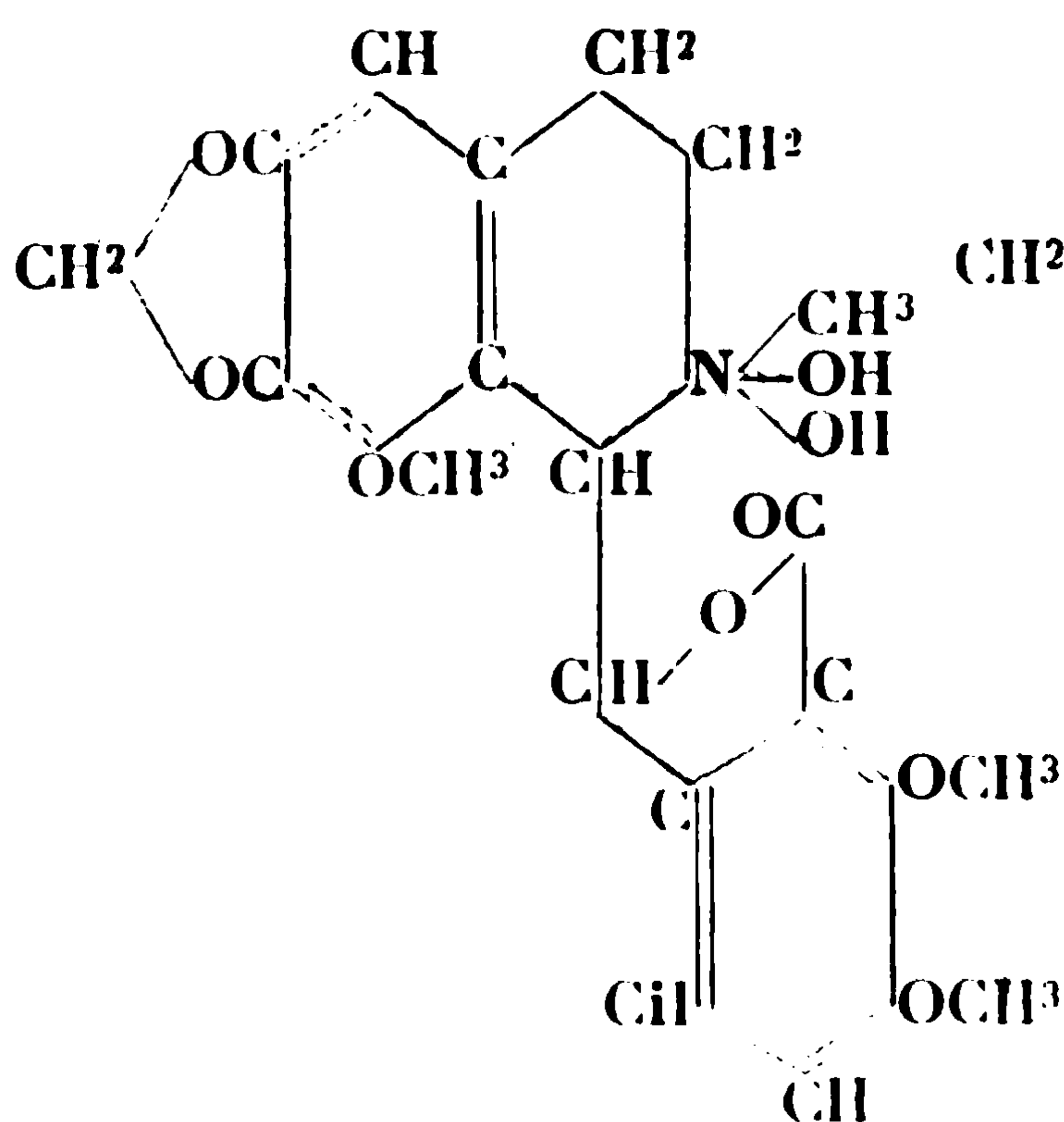
(1) Maxet Michel Polonovski, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, . 39, p. 1150.
(2) Drummond et Mc Millan, *J. of Chem. Soc.*, 1926, t. 126, p. 2702.

L'insolubilité presque complète dans l'eau, l'absence de toute basicité et surtout l'irréductibilité par SO^2 et les sulfites alcalins du produit décrit par les auteurs anglais nous faisaient douter de la véritable identité de ce composé. Nous avons été ainsi doublement incités à reprendre ce travail. L'analogie étroite de constitution entre la narcotine et l'hydrastine nous amenait naturellement à comprendre dans notre étude ces deux alcaloïdes.

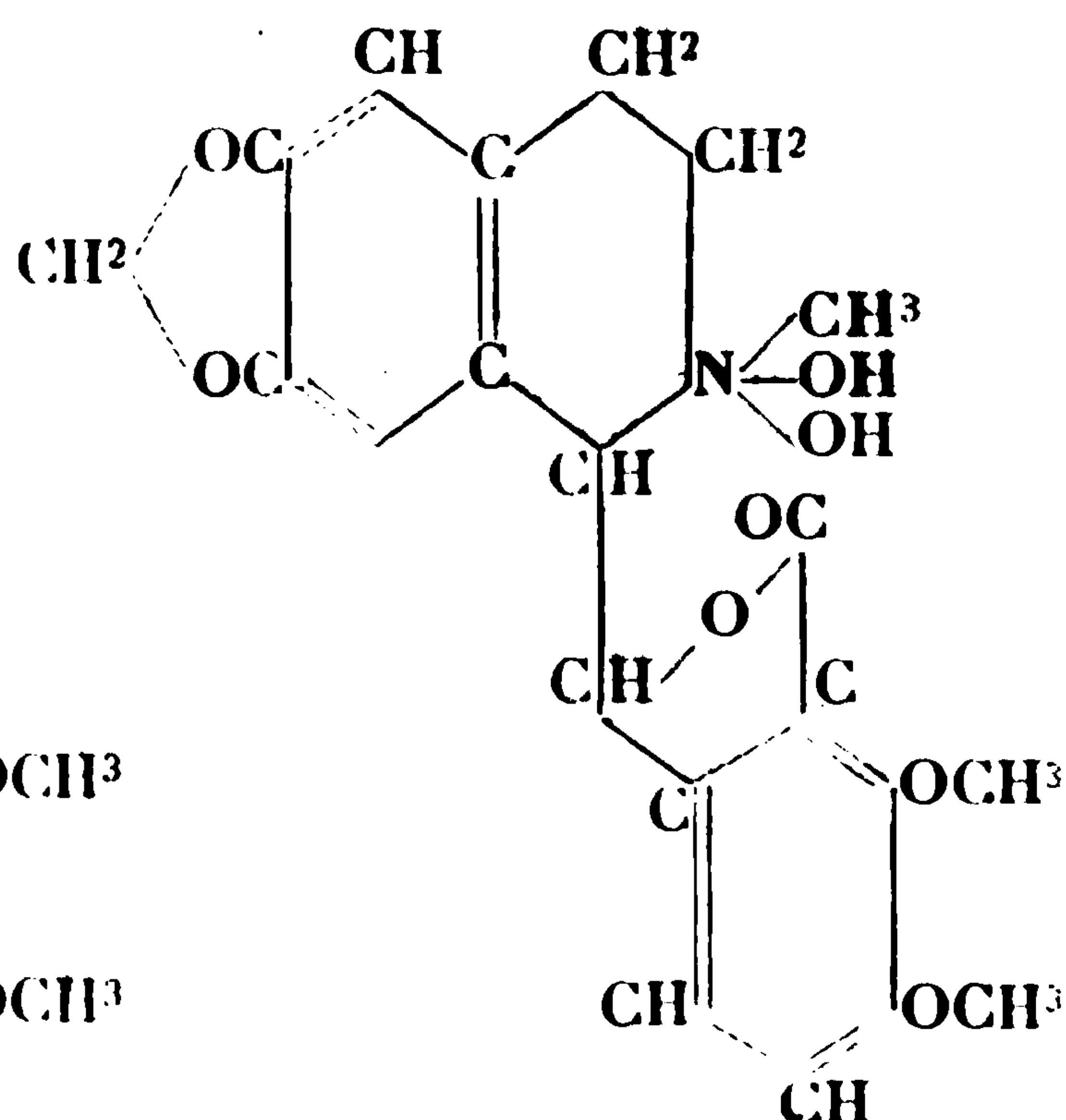
Lorsqu'on abandonne à froid pendant une dizaine de jours l'hydrastine ou la narcotine en solution acétique avec leur poids de perhydrol, la majeure partie de ces alcaloïdes se trouve transformée. En suivant la technique que nous décrivons dans la partie expérimentale de cette note, on arrive à isoler facilement les aminoxydes correspondants sous forme de corps incolores très solubles dans l'eau et dont les caractères diffèrent totalement de ceux décrits par Drummond et Mc Millan. Ils sont doués de pouvoir rotatoire dextrogyre; de réaction neutre au tournesol, comme d'ailleurs les alcaloïdes initiaux, les N-oxydes d'hydrastine et de narcotine sont tous deux basiques à l'hélianthine et donnent avec les acides minéraux des sels bien cristallisés, qui peuvent servir à l'identification de ces composés.

Comme tous les aminoxydes, ces dérivés traités à chaud par l'anhydride acétique rougissent fortement; ils réagissent aussi vivement avec SO^2, en formant immédiatement des éthers sulfuriques, très peu solubles dans l'eau, qui se transforment très rapidement, surtout par ébullition de leur solution aqueuse, en sulfates de l'alcaloïde primitif.

Toutes ces propriétés ne laissent aucun doute sur la nature N-oxydique de ces composés. Mais si ces aminoxydes sont assez stables sous forme de leurs sels, que l'on peut chauffer, à l'état sec, à 100° sans leur voir subir d'altération sensible, ils sont d'une instabilité toute particulière à l'état de base libre. Dès qu'on les abandonne à eux-mêmes tels quels, ou en solution chloroformique, ils



Hydrate de N-oxyde de narcotine.



Hydrate de N-oxyde d'hydrastine.

se transforment en de nouveaux composés, de propriétés et de constitution toute différentes. Il suffit d'évaporer la solution chloroformique de ces bases au bain-marie ou même de la laisser lentement s'évaporer à l'air, pour que le produit final obtenu devienne insoluble dans l'eau et ait perdu tous les caractères de l'aminoxyde primitif. C'est ce produit de transformation de l'aminoxyde de narcotine que Drummond et Mc Millan eurent en mains, et prirent pour un N-oxyde, en en méconnaissant la nature exacte.

La formule de ces amiuoxydes correspond évidemment à celle des alcaloïdes initiaux. La fonction lactone y subsiste toujours comme le prouvent l'analyse de leurs sels et le fait qu'elles régénèrent par réduction par SO^2 les alcaloïdes primitifs : la narcotine (F. 175°) et l'hydrastine (F. 132°) (Voir les formules ci-dessus).

Partie expérimentale.

Aminoxyde de narcotine $C^{22}H^{23}O^8N$.

20 grammes de narcotine sont dissous dans 40 grammes d'acide acétique glacial. A la solution refroidie on ajoute 24 grammes de perhydrol à 30 0/0, et on abandonne le mélange dans un endroit frais pendant 10 jours. Au bout de ce temps, on ajoute une solution aqueuse saturée de 34 grammes de carbonate de sodium sec (théorie 35gr,3) de façon à laisser une très légère acidité. Il se forme un précipité pâteux dont on peut facilement séparer les eaux-mères par décantation. On pétrit la pâte, deux ou trois fois, avec une solution très concentrée d'acétate de sodium qu'on décante ; on dissout alors le résidu dans très peu d'eau, on filtre, et on additionne le filtrat d'une solution saturée de NaCl. L'aminoxyde précipite sous forme de grumeaux qu'on essore à la trompe. Le produit est insoluble dans l'éther, très facilement soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et le chloroforme ; il est très hygroscopique, et ne se prête pas à des essais de cristallisation à cause du peu de stabilité qu'il présente à l'état de base.

En solution chloroformique fraîchement préparée sa déviation est dans les environs de $[\alpha]_D = +135°$.

Il se colore en rouge lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride acétique (il se forme probablement de l'acétyl-nornarcotine).

En introduisant un courant de SO^2 dans la solution aqueuse, il se forme immédiatement un précipité, l'éther sulfurique de la narcotine, peu stable, surtout à chaud; il se transforme très rapidement en sulfate de narcotine. Par addition de Na^2CO^3 on obtient un précipité de narcotine qui, après cristallisation, fond exactement à 176°.

Lorsqu'on abandonne la solution chloroformique de l'aminoxyde pendant quelques jours et qu'on l'évapore ensuite spontanément, on obtient un produit isomère qui a perdu toutes les propriétés de l'aminoxyde primitif. Nous reviendrons sur ce corps dans notre prochaine note.

Chlorhydrate de l'aminoxyde de narcotine.

On dissout l'aminoxyde brut, fraîchement préparé par précipitation de sa solution aqueuse par NaCl, dans le moins possible de chloroforme; on lave la solution chloroformique avec quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de Na^2CO^3 pour enlever les dernières traces d'acidité; on dessèche rapidement sur K^2CO^3 et on filtre. On neutralise alors strictement, en présence d'hélianthine comme indicateur, avec une solution alcoolique de HCl et on laisse évaporer spontanément à l'air à la température ordinaire. Il reste une masse pâteuse, légèrement colorée, qu'on triture avec un peu d'acétone. La poudre blanche qu'on obtient ainsi est essorée à la trompe. On la recristallise dans un mélange d'alcool absolu et d'acétone. Elle se présente alors sous forme de cristaux blancs, fusibles, en se décomposant, à 193°.

Ce chlorhydrate d'aminoxyde de narcotine est anhydre. Très soluble dans l'eau, il donne des solutions acides au tournesol, mais neutres à l'hélianthine.

Sa déviation en solution aqueuse est $[\alpha]_D = +102°$ ($c = 5$ 0/0.

Le chlorhydrate est très stable à l'état sec. Il peut facilement être desséché à l'étuve à 100° sans subir d'altération.

Analyse. — Subst., 0gr,287 ; AgCl, 0gr,0884. — Trouvé Cl 0/0, 7,61. — Calculé pour $C^{22}H^{23}O^8NHCl$: Cl 0/0, 7,62.

Par addition d'acide picrique à la solution aqueuse de l'aminoxyde de narcotine ou de son chlorhydrate, on obtient un *picrate* qui, très peu soluble, précipite instantanément. Il fond en se décomposant à 130°.

Le *chloroplatinate*, également peu soluble, fond à 175°.

Aminoxyde d'hydrastine $C^{21}H^{21}O^7N$.

On obtient l'aminoxyde d'hydrastine en suivant exactement la même technique que pour la narcotine. L'alcaloïde est dissous dans le double de sou poids d'acide acétique et additionné, à froid, d'un peu plus de son poids de perhydrol à 30 0/0. La solution est abandonnée 10 à 12 jours dans un endroit frais, puis neutralisée par une solution saturée de Na^2CO^3. Le précipité qui se forme est lavé avec une solution saturée d'acétate de sodium, repris ensuite par un peu d'eau. La solution aqueuse, précipitée par addition de NaCl, donne une masse amorphe, incolore, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et le chloroforme. Ces solutions sont à peine teintées. Elles sont neutres au tournesol et alcalines à l'hélianthine.

Dans le chloroforme le pouvoir rotatoire de cet N-oxyde d'hydrastine est $\alpha_D = +90°$ ($c = 3$ 0/0.

Ce composé présente les mêmes réactions que l'oxyde de narcotine; il rougit fortement quand on le traite par l'anhydride acétique

à chaud. Un courant de SO^2 provoque la formation d'un précipité blanc d'un éther sulfurique qui, peu stable, se redissout aussitôt.

En traitant ensuite la solution aqueuse par Na^2CO^3 on peut extraire, par le benzène, l'hydrastine (3) fondant à 132°.

Chlorhydrate d'aminoxyde d'hydrastine.

On opère exactement dans les mêmes conditions que pour la préparation du chlorhydrate d'oxyde de narcotine. L'évaporation spontanée de la solution alcoolochloroformique laisse un vernis blanc, qui, après trituration avec un peu d'éther acétique, se transforme en une poudre cristalline. Après recristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther acétique on obtient de belles aiguilles incolores fondant à 187°.

Le pouvoir rotatoire en solution aqueuse est $[\alpha]_D = + 160°$ ($c = 12$ 0/0).

Analyse. —Subst., 0gr,302, séchée à 105° perte de poids 0gr,014 ; AgCl 0/0, 0gr,096. — Trouvé : H^2O 0/0, 4,06 ; Cl 0/0, 8,8. — Calculé pour $C^{21}H^{21}O^7NHCl$: H^2O 0/0, 3,96; Cl 0/0, 8,3.

L'*iohydrate de N-oxyde d'hydrastine*, particulièrement peu soluble dans l'eau, précipite par addition d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0 à la solution concentrée de chlorhydrate. il fond à 120°.

Le *picrate*, jaune, peu soluble, fond à 115° et se décompose vers 128°.

Le *chloroplatinate* fond à 178°.

Résumé.

L'hydrastine et la narcotine traitées par H^2O^2 en milieu acétique donnent naissance à de véritables N-oxydes, très instables, mais dont les sels minéraux sont au contraire parfaitement stables et présentent tous les caractères habituels de cette fonction.

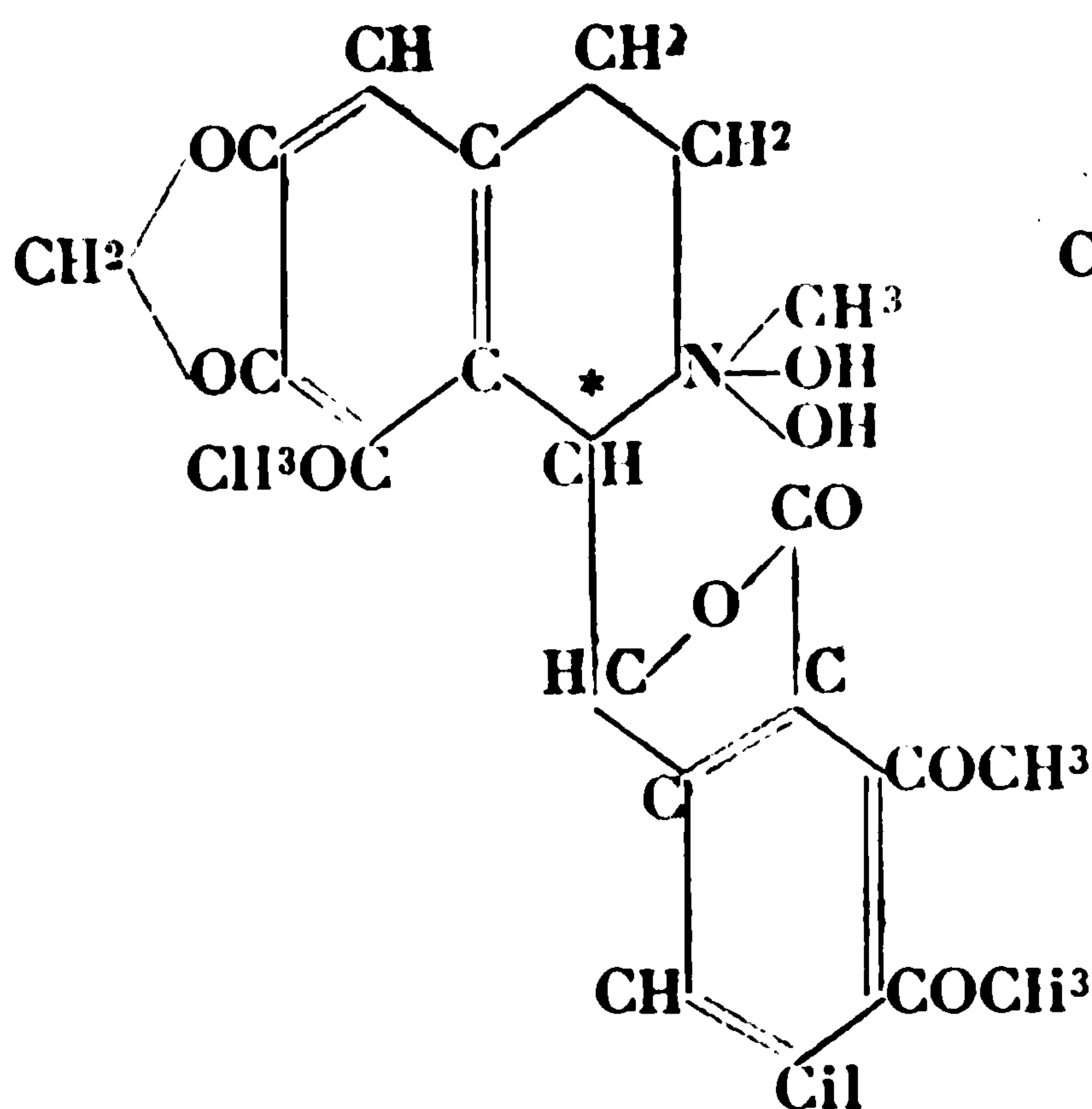
N° 42. — Sur les aminoxydes des alcaloïdes. (VII). Passage du N-oxyde de narcotine à une dialcoylhydroxylamine : la N-oxynornarcéine ;

par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

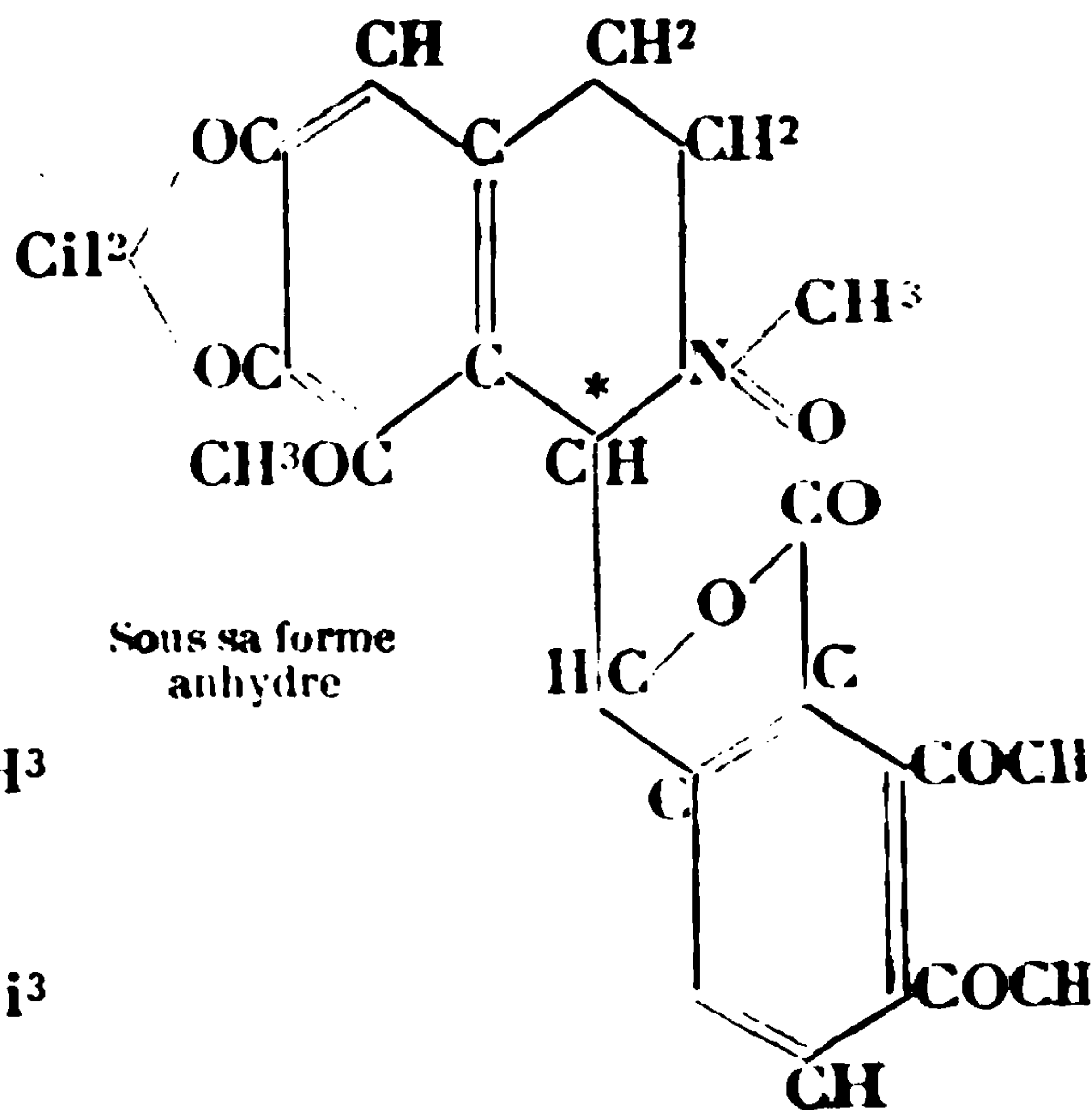
(28.2.1930.)

Les propriétés de l'aminoxyde de narcotine, telles que nous les avons décrites dans notre note précédente, nous conduisaient nécessairement à la formule :

(3) Signalons ici qu'il nous a été donné d'isoler une fois l'hydrastine régénérée sous une forme cristalline allotrope, fondant à 138°.



Hydrate de N-oxyde de narcotine (I).



N-oxyde de narcotine.

dans laquelle le noyau de la narcotine est resté intact, puisque c'est à cette dernière qu'on revient par simple introduction de SO^2.

D'autre part, le composé décrit par MM. Drummond et Mac Millan, identique à celui que nous donne notre aminoxyde par transformation spontanée, a même formule brute $C^{22}H^{23}O^8$, et contient encore, par conséquent, l'oxygène N-oxydique. Ses propriétés sont cependant tout à fait différentes. Il est en effet insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et les autres solvants organiques, à l'exception du chloroforme ; contrairement à l'assertion des auteurs anglais, il est totalement dépourvu de pouvoir rotatoire. Son alcalinité a également complètement disparu. Il ne se dissout plus dans les acides dilués ni dans les alcalis à froid ne donne aucun sel, ne réagit pas avec l'iodure de méthyle et ne donne aucune réaction colorée lorsqu'on le chauffe avec l'anhydride acétique. SO^2 est sans action sur lui ; même un essai de réduction ménagée par le zinc et l'acide chlorhydrique dilué le laisse inaltéré.

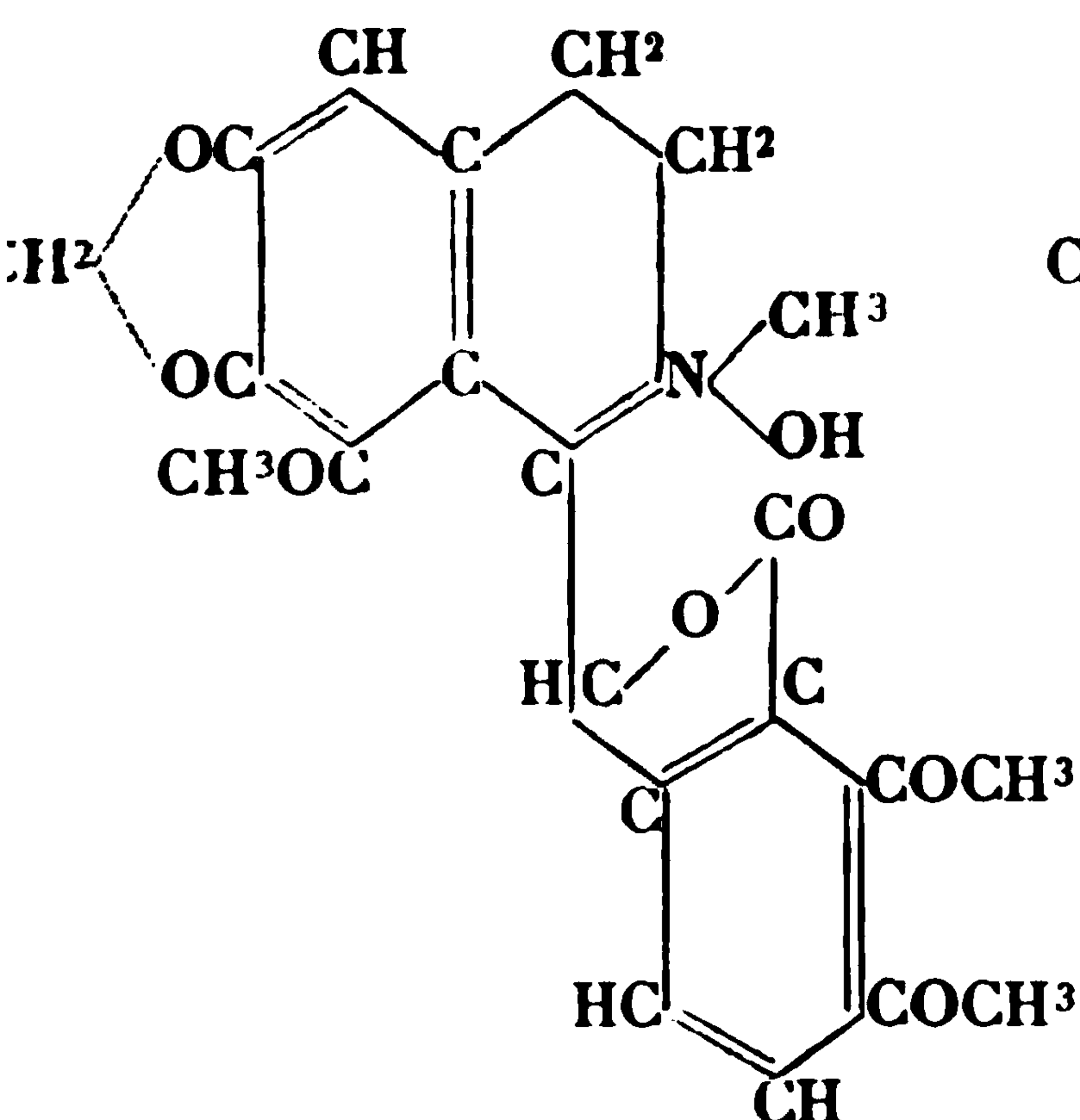
Une modification profonde de constitution pouvait seule rendre compte d'un pareil changement de caractère.

La perte totale et instantanée du pouvoir rotatoire ne s'expliquait guère que par une réaction portant sur le carbone asymétrique (1), siège de l'activité optique. Une racémisation était, en effet, improbable, car elle se serait manifestée par un dynamisme plus lent, affectant l'allure des courbes bien connues, étudiées par Ladenburg sur l'hyoscyamine et par nous mêmes sur la pilocarpine.

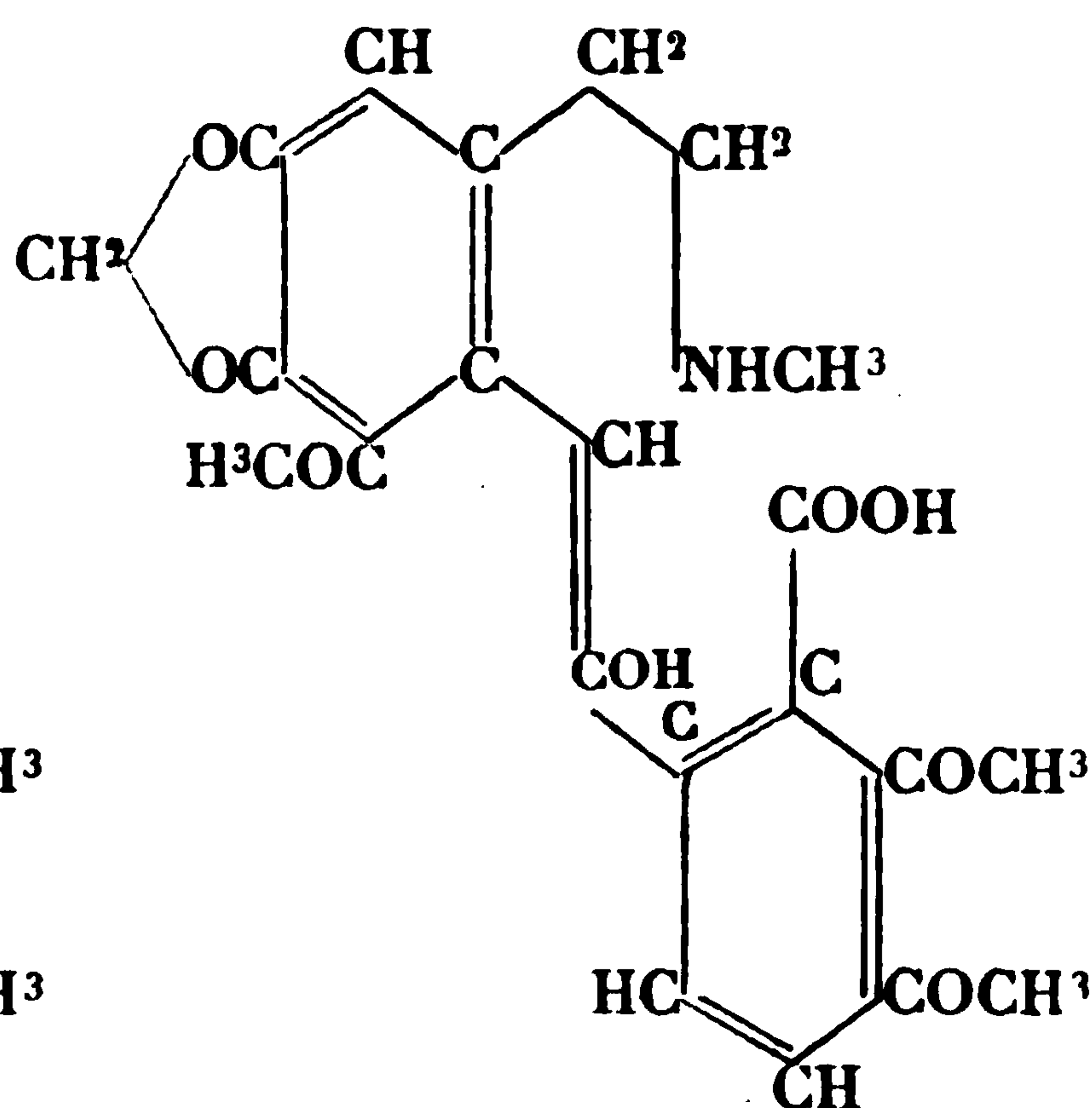
D'ailleurs une racémisation n'aurait pas expliqué en même temps tous les autres changements de comportement du nouveau composé. La fonction basique, encore présente dans le N—oxyde.

(1) Nous avons marqué d'un astérisque le carbone asymétrique, qui seul paraît doué d'activité optique, l'autre, -CH- voisin devant s'y trouver racémisé, ainsi qu'il résulte du fait que l'isomère optique de la narcotine, la gnoscopine, est totalement inactive.

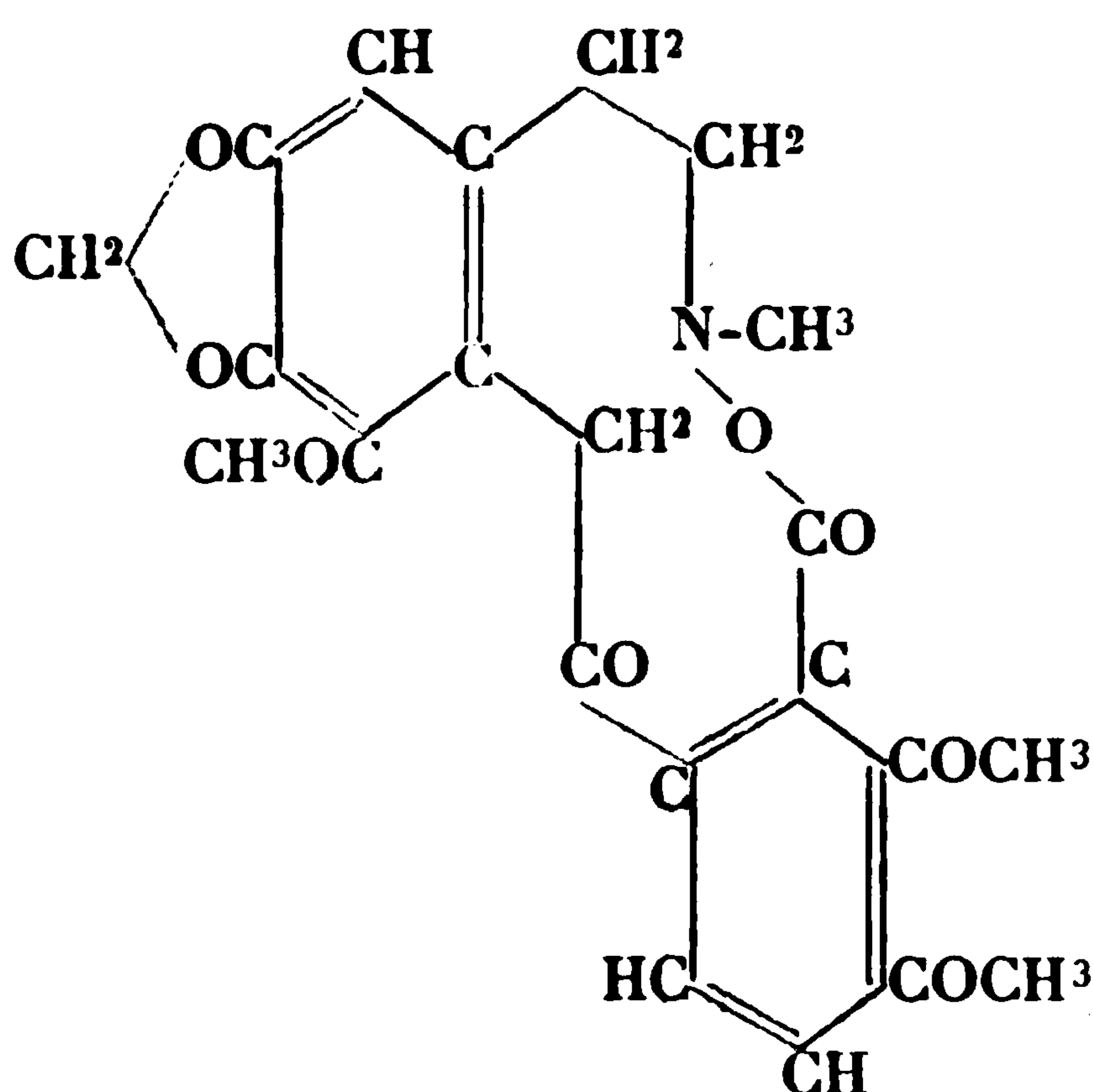
ne se manifeste plus dans le corps de transformation : il fallait donc admettre, l'azote n'ayant pas été éliminé, ou bien qu'il avait perdu sa basicité à l'hélianthine par transformation du cycle tétrahydroisoquinoléique en noyau dihydro-isoquinoléique (II), ou que, basique toujours, il se trouvait neutralisé par le voisinage d'un carboxyle libéré (III), ou bien qu'il était bloqué par ce même groupement acide sous forme d'éther interne (IV) :



(II)



(III)



(IV)

La première formule qui représente une base quaternaire d'une isoquinoléine ne paraissait pas vraisemblable, les composés de ce genre n'étant pas stables et conduisant aux isoquinolones.

Le manque de réactivité vis-à-vis de l'iodure de méthyle, et, plus encore, l'insolubilité dans les alcalis, excluaient la seconde

hypothèse : la narcéine se dissout en effet facilement dans la soude diluée à froid.

Restait seule alors la dernière hypothèse (formule IV). Le bloquage par une fonction acide nécessitait l'ouverture de la fonction lactone ou la migration directe du groupement CO à l'azote, transposition très fréquente dans le groupe des alcaloïdes méconiques, par exemple dans la transformation facile de la narcotiméthine en narcéine, qui s'opère en milieu alcalin, et même, comme nous l'avons constaté, par simple contact avec H^2O^2.

Cette transposition de l'aminoxyde de narcotine peut facilement être suivie par l'étude de sa solution chloroformique.

Une solution à 10 0/0 de N-oxyde dans le chloroforme, soigneusement desséchée sur K^2CO^3 calciné, est filtrée. Le filtrat, limpide, est abandonné à froid, en vase clos et sec. Le lendemain on y constate un trouble très net, et peu à peu apparaissent quelques gouttelettes d'eau qui se rassemblent, au bout de 3 à 4 jours, en une mince couche surnageante. La transformation s'accompagne donc d'une déshydratation, ce qui nous oblige, étant donnée la formule centésimale du composé final, $C^{22}H^{23}O^8N$, d'admettre pour le N-oxyde la forme hydratée (I).

Si l'on détermine de temps en temps, sur des prélèvements effectués dans la solution chloroformique, le pouvoir rotatoire et l'alcalinité à l'hélianthine, on constate que ces deux propriétés diminuent parallèlement, et que leurs variations accompagnent l'élimination d'eau. L'activité optique initiale de $+135°$ tombe régulièrement à 0°, tandis que le titrage à l'aide d'une solution alcoolique de HCl accuse une chute graduelle de l'alcalinité allant jusqu'à la neutralité complète. Il y a donc bien concomitance parfaite entre ces trois phénomènes : la perte de H^2O doit être accompagnée de migrations qui affectent le C asymétrique du noyau isoquinoléique et font perdre à l'azote sa basicité.

Ainsi donc, migration de l'attache lactonique du carboxyle, neutralisation réciproque du carboxyle libéré et de la formation basique azotée, modification portant sur la charnière isoquinoléique, telles étaient les conditions que devaient remplir avant tout la formule que nous avions à proposer pour le composé final de la transposition de l'aminoxyde.

Nous avions le choix entre plusieurs configurations ; de nouvelles données expérimentales allaient nous permettre de fixer la constitution réelle de cette oxynarcotine.

Quand on traite ce composé par quinze parties de HCl concentré et qu'on laisse cristalliser cette solution acide, il se dépose au bout de quelques heures, quantitativement, un chlorhydrate qui n'est plus soluble dans les acides et qui est complètement dissociable en solution aqueuse ou alcoolique. Par perte de HCl il reste un corps, de réaction acide au tournesol, soluble dans les carbonates alcalins et possédant de toute évidence un carboxyle libre. Ce composé, obtenu déjà par MM. Drummond et Mac Millan, et appelé par ces auteurs *oxyacide de narcotine*, se laisse facilement éthérifier.

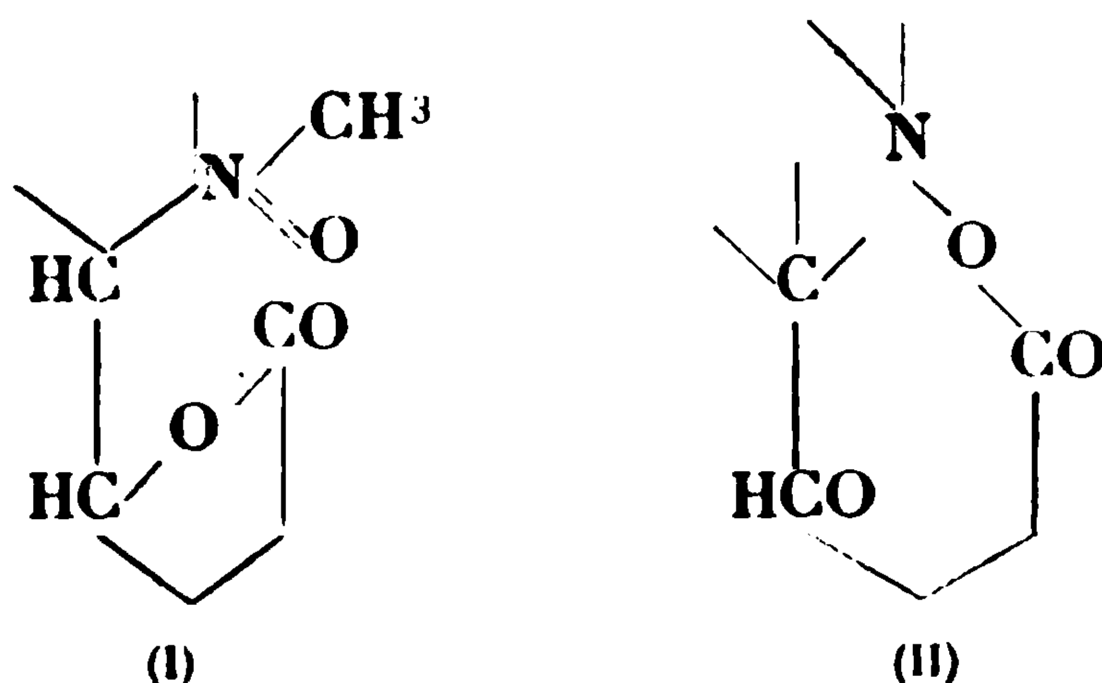
En le traitant en suspension dans l'alcool absolu bouillant par

un coarant de HCl sec, il entre petit à petit en solution. Par évaporation de l'alcool, on obtient un chlorhydrate d'éther-sel bien cristallisé, facilement dissociable en solution aqueuse et dont la base libre est soluble dans l'acétoue, l'éther et le benzène, insoluble dans les carbonates alcalins et les alcalis dilués. Neutre au tournesol, cet éther est, par contre, alcalin à l'hélianthine, comme l'aminoxyde primitif.

On peut également parvenir au même éther en partant directement de l'oxyde initial et en le traitant par un alcool et HCl gazeux. Nous en avons préparé ainsi les éthers méthylique et éthylique.

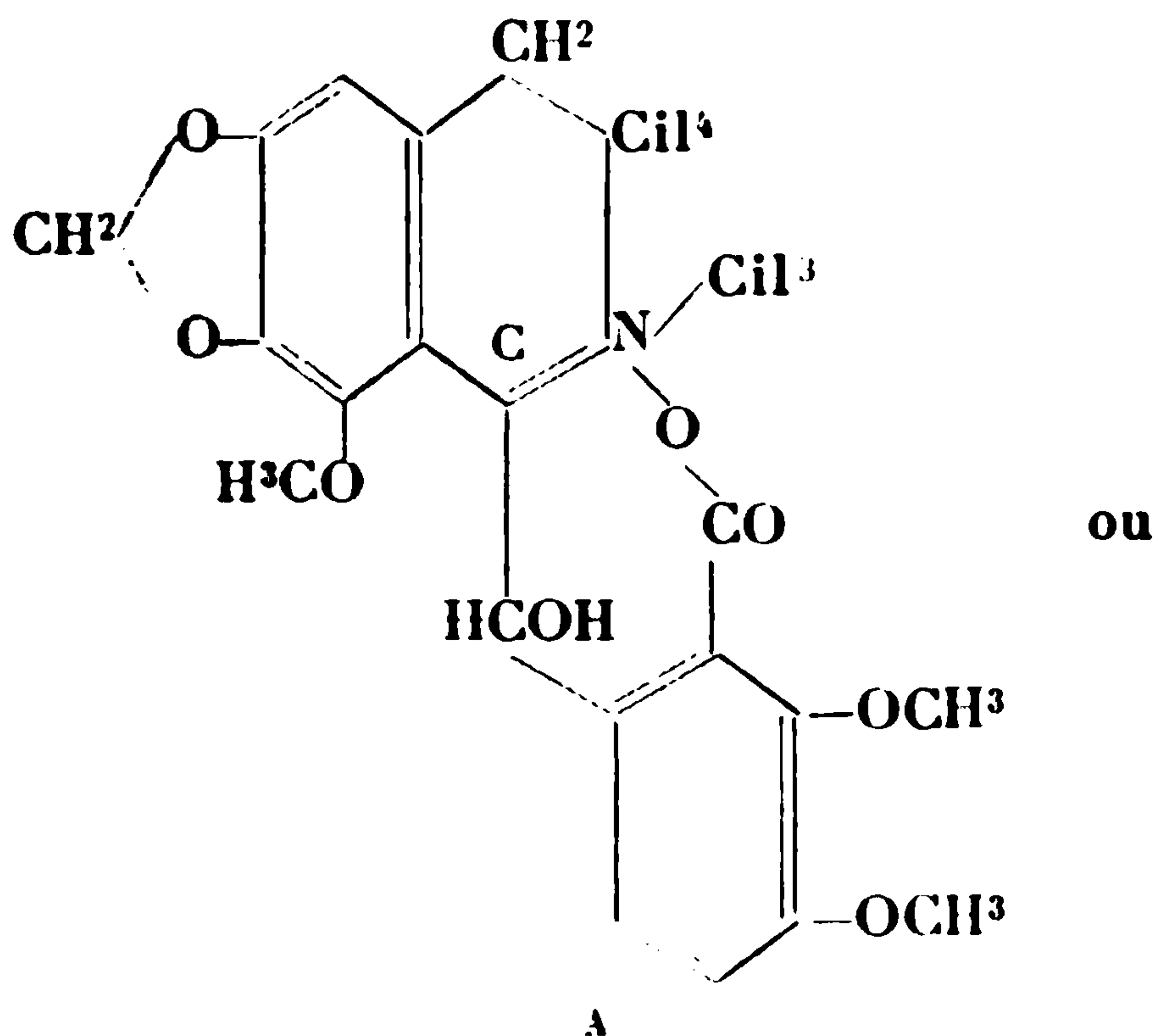
L'effet de l'acide chlorhydrique concentré consiste donc en une hydrolyse mettant en liberté le carboxyle. Ce carboxyle ne pouvait se trouver préalablement bloqué que par l'azote oxydique, et non sous forme de lactone, puisque, dès qu'il est éthérifié, la basicité de l'azote réapparaît.

Nous sommes ainsi conduits au schéma suivant :

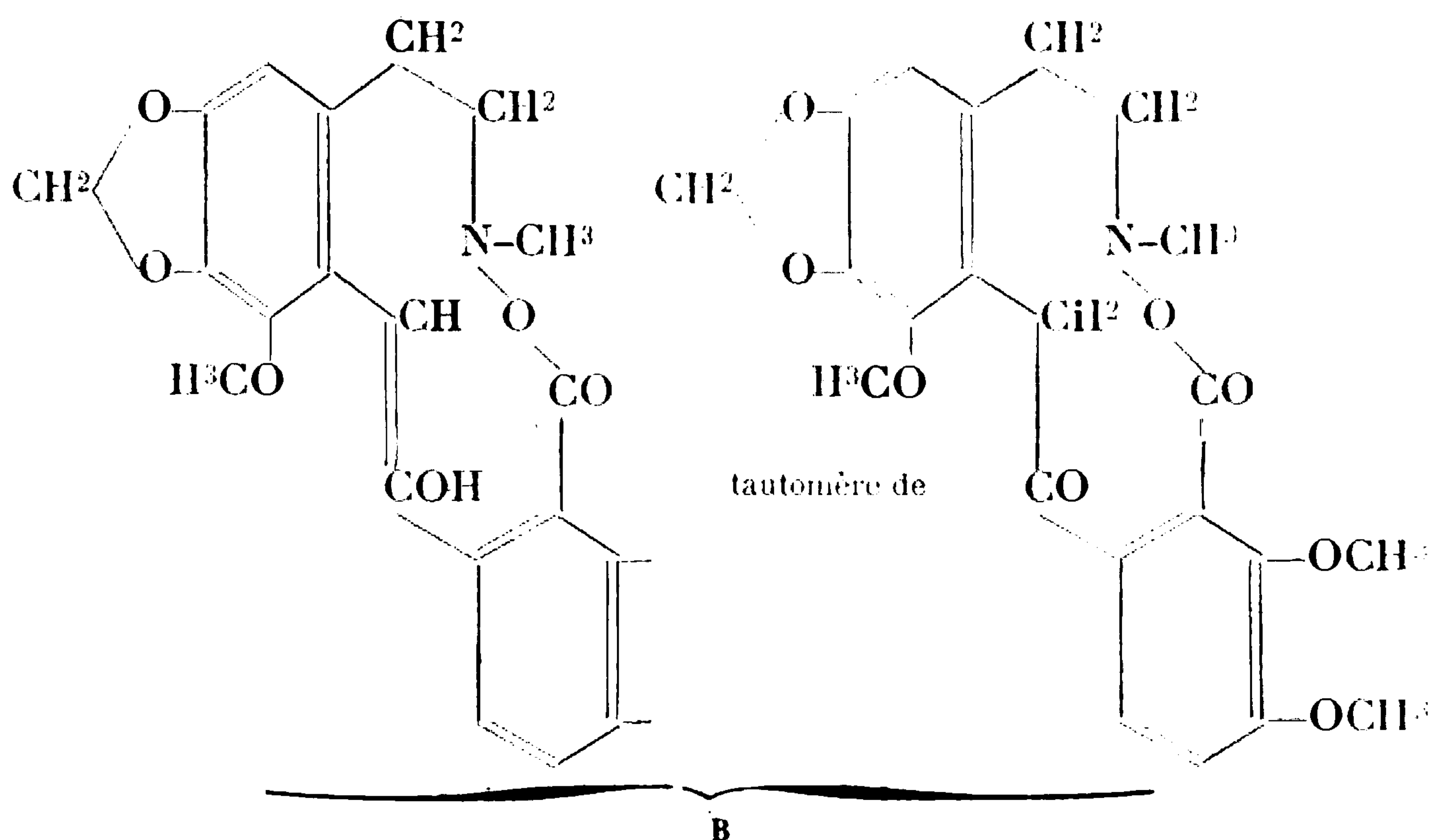


Le noyau primitif est délactonisé et le carboxyle est éthérifié par l'oxhydryle oxydique de l'azote.

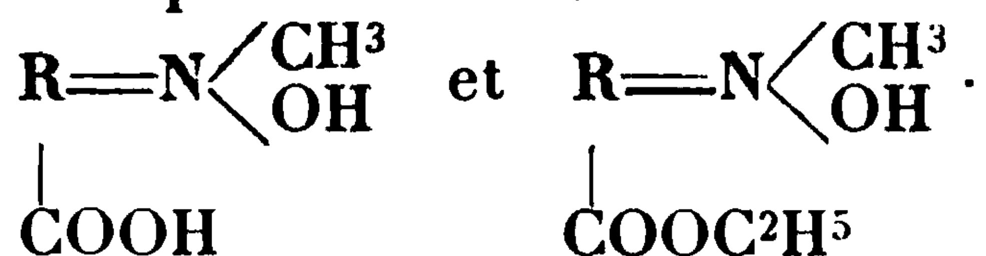
Cette constatation, jointe aux considérations précédentes, ne nous laissait le choix qu'entre les deux schémas A ou B.



ou

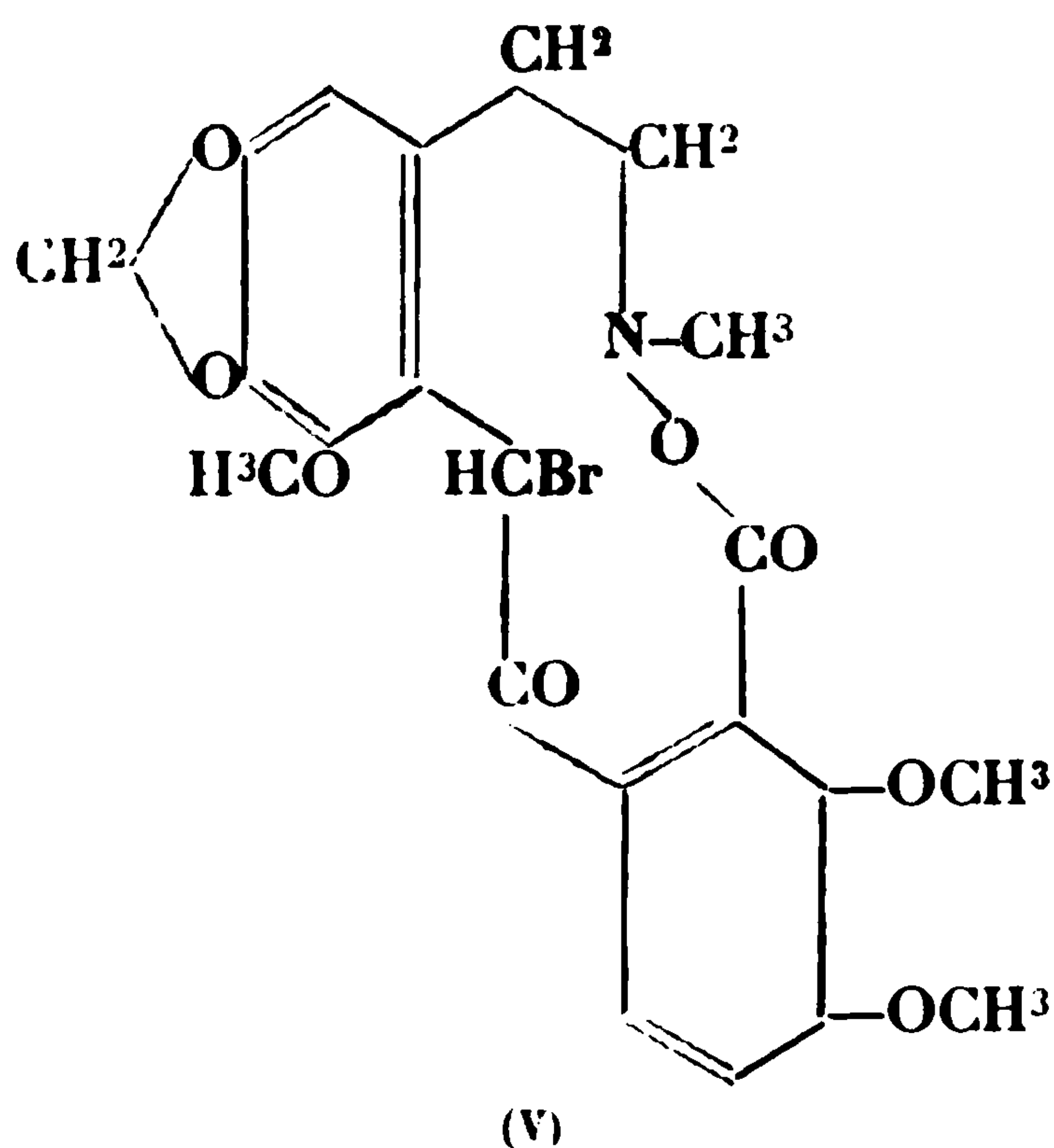


L'action du brome plaidait déjà plutôt en faveur du deuxième schéma (B). Lorsqu'on additionne l'oxynarcotine, dissoute dans $CHCl^3$, d'une solution chloroformique de Br, on remarque une décoloration instantanée jusqu'à concurrence d'une molécule de brome pour une molécule de produit. On obtient ainsi un bromhydrate d'un dérivé monobromé $C^{22}H^{22}BrO^8N.HBr$, qui cristallise abondamment (formule V) et qui, à l'hydrolyse, conduit à un acide bromé $C^{22}H^{24}BrO^9N$. Seul le schéma (B) donne l'explication du fait qu'après saponification on retrouve la fonction OH, qui restait masquée dans le produit initial. Mais cette fois-ci cet oxhydryle n'est plus aminoxydique, il représente le groupement fonctionnel d'une dialcoylhydroxylamine. En effet, l'acide et ses éthers se comportent en tous points comme des dérivés d'une hydroxylamine bi-substituée :

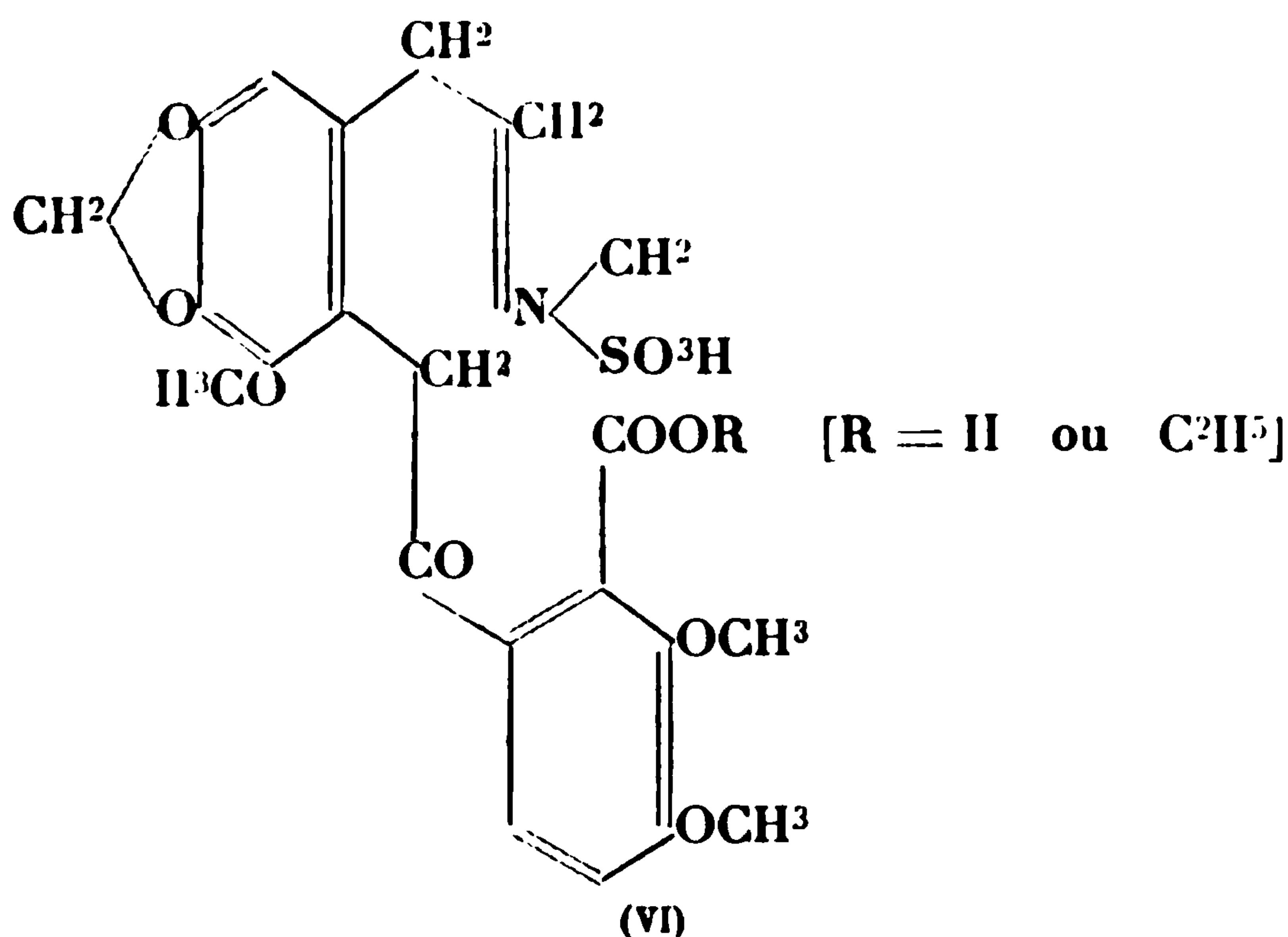


Ils sont très altérables par les alcalis à chaud, réduisent la liqueur de Fehling, le sublimé, le nitrate d'argent ammoniacal, et réagissent vivement avec SO^2 pour fournir non plus des éthers sulfuriques instables comme les aminoxydes tertiaires, mais des acides sulfamiques très stables. Il suffit de faire passer un courant de SO^2 dans la solution benzénique de ces éthers pour constater un échauffement de la solution, puis un trouble qui s'accentue et se termine par une abondante cristallisation de l'acide sulfamique (schéma VI). Enfin la preuve décisive de notre hypothèse configurative, qui vint consolider le faisceau d'arguments peu à peu rassemblés, nous fut donnée par la réduction ménagée de ces derniers composés.

L'oxynarcotine avait résisté à nos essais de réduction. L'acide, qui en dérive par hydrolyse chlorhydrique, et ses éthers sont par contre facilement réduits, tant en milieu acide (Zn ou amalgame en liqueur chlorhydrique ou acétique) qu'alcalin, en donnant un



(V)



(VI)

mélange de composés basiques et neutres de séparation malaisée. Mais en utilisant le sulfate ferreux en milieu sodique, nous avons réussi à opérer, quantitativement et électivement, la réduction de la fonction hydroxylamine du composé acide provenant de l'hydrolyse chlorhydrique. Le produit de la réduction qui, après filtration de $Fe(OH)^2$, reste en solution dans la liqueur alcaline, est précipitée par le passage d'un courant de CO^2, car il est insoluble dans les carbonates alcalins. Son point de fusion (225°), celui de son chlorhydrate (146°), et toutes ses propriétés physiques et chimiques nous permirent de l'identifier avec la nornarcéine (schéma V), que nous nous attendions à obtenir.

Nous avons encore complété cette identification par le passage de cette base, à l'iodométhylate de l'éther méthylique de la narcéine (F. 208°) (schéma IX).

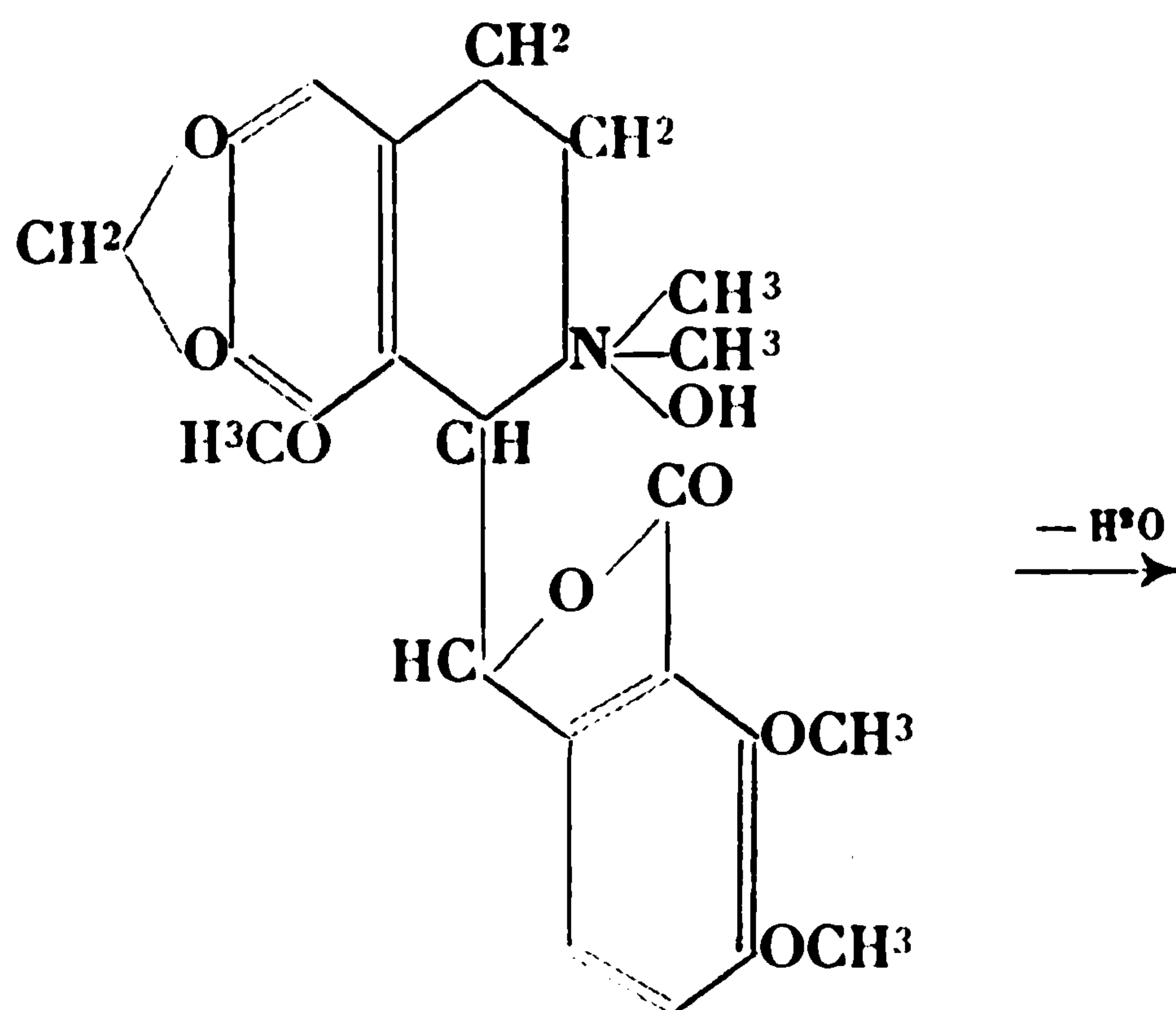
Ainsi l'obtention de la nornarcéine confirme la nature hydroxylamine du composé acide. Sa constitution se trouve de ce fait

formellement établie; elle correspond à une N-oxynornarcéine (schéma VI).

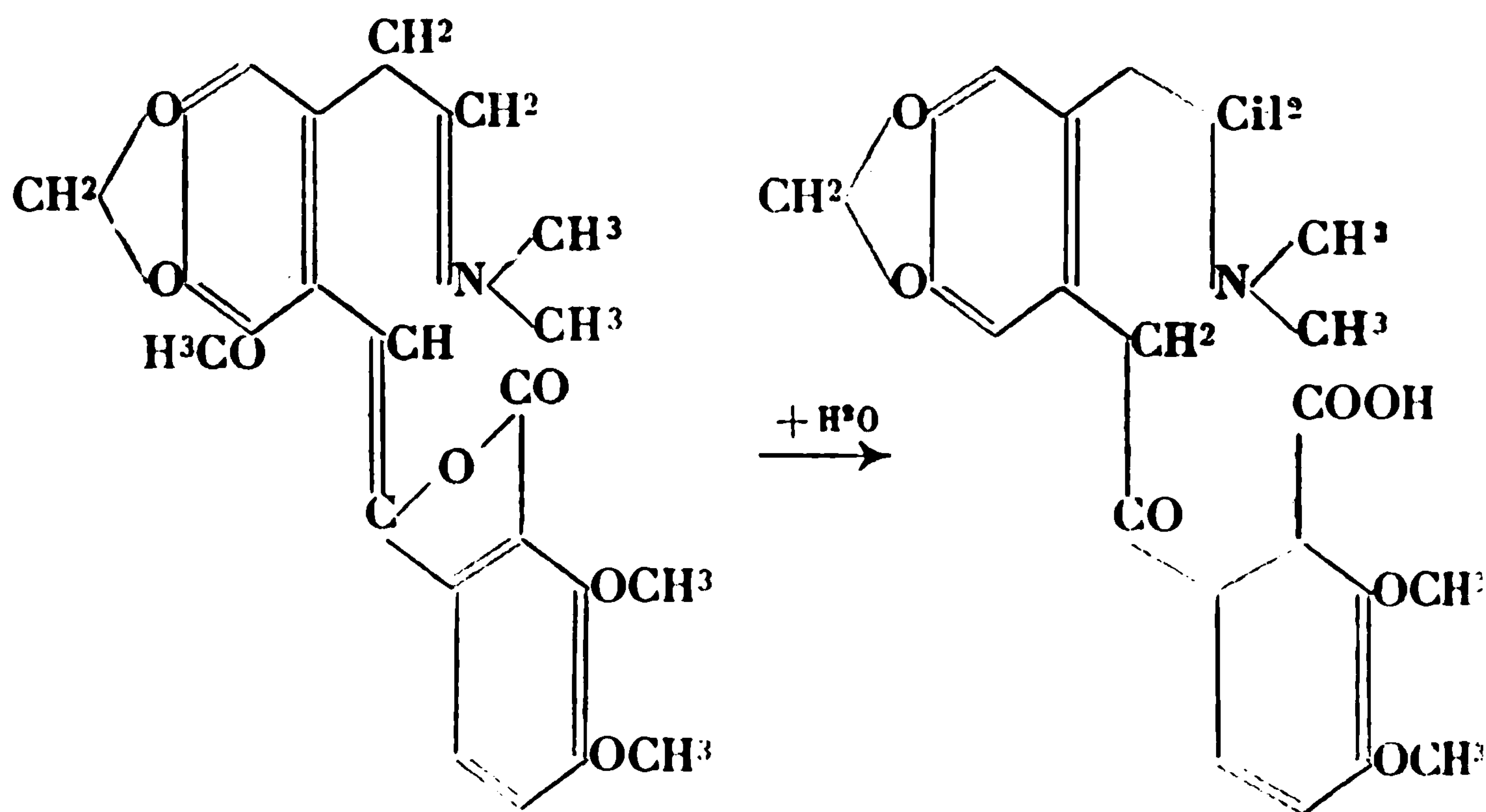
Cette dernière provenant de l'hydrolyse de l'oxynarcotine, il est évident qne la formule qui lui revient est celle d'une anhydro-N-oxynornarcéine (schéma IV).

Les étapes de ces diverses transformations sont représentées par les formules développées suivantes, p. 373.

Le passage de l'aminoxyde de narcotine en N-oxynornarcéine rappelle en quelque sorte celui de l'iodométhylate de narcotine en narcéine.



Base quaternaire de la narcotine.

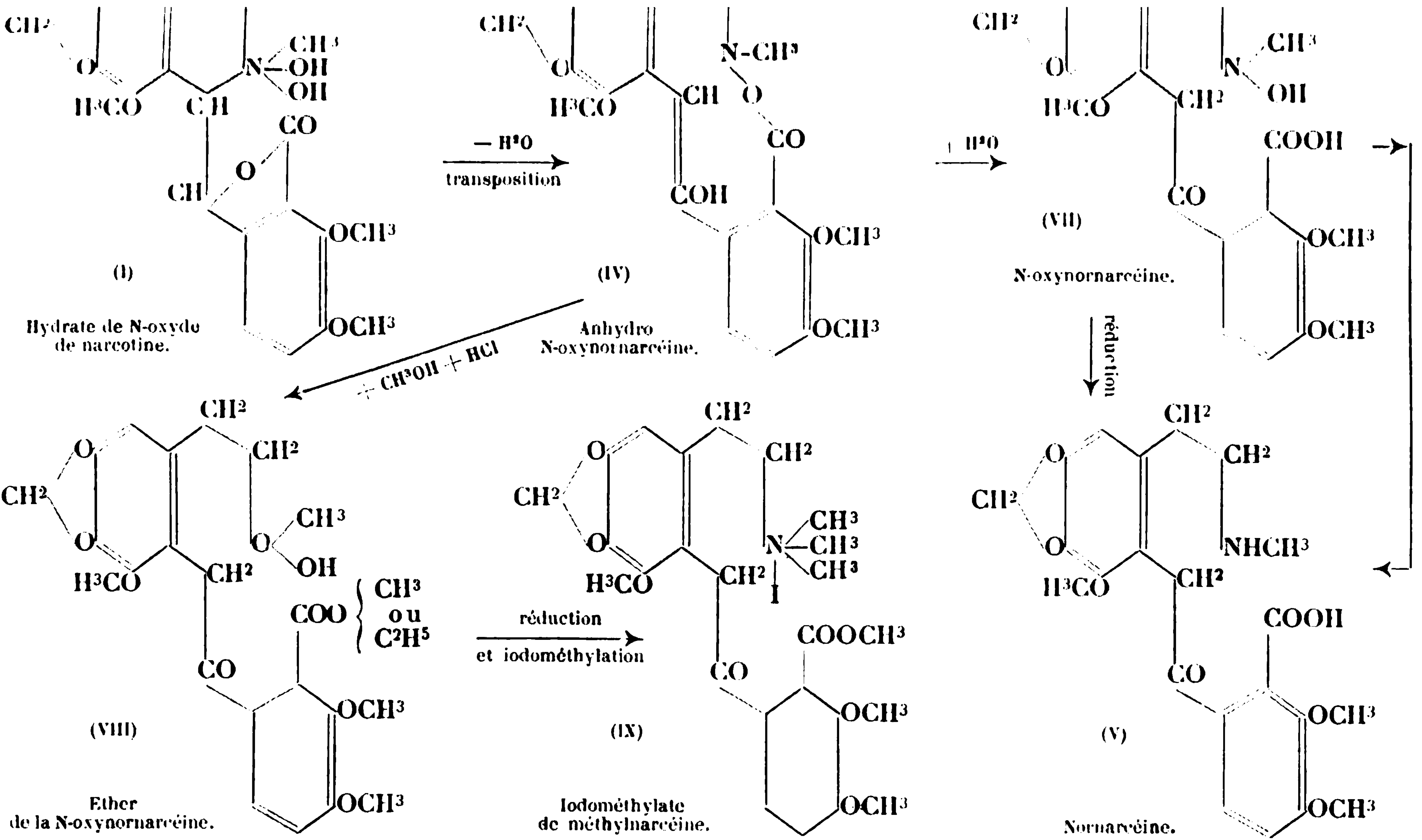


Narcotiméthine.

Narcéine.

Cette transposition peu commune d'un aminoxyde tertiaire en une dialcoylhydroxylamine réalise un nouveau passage d'une base tertiaire à une base secondaire, de la narcotine à la nornarcéine, et ce avec un fort bon rendement.

Elle confirme enfin la formule amphotère que nous avons toujours préconisée pour les aminoxydes véritables, et met, une fois


(I)
Hydrate de N-oxyde de narcotine.
— H²O
transposition
(IV)
Anhydro N-oxynornarcéine.
+ H²O
(VII)
N-oxynornarcéine.
réduction
+ CH³OH + HCl
(VIII)
Ether de la N-oxynornarcéine.
réduction
et iodométhylation
(IX)
Iodométhylate de méthylnarcéine.
(V)
Nornarcéine.

de plus, en évidence le rapprochement, sur lequel nous avons souvent insisté, des N-oxydes d'amine tertiaire avec les hydroxylamines substituées.

L'aminoxyde d'hydrastine, que nous avons décrit dans notre note précédeute, se comporte d'une façon toute semblable et donne lieu à une transposition intramoléculaire analogue qui ne diffère de celle de la narcotine que par quelques variantes que nous décrirons dans notre prochaine note.

Partie expérimentale.

Anhydro-N-oxynornarcéine $C^{22}H^{23}O^8N$ (schéma IV).

La transformation de l'aminoxyde de narcotine en anhydro-N-oxynornarcéine s'opère déjà lentement, à froid, en solution aqueuse ou chloroformique. Mais si l'on veut la réaliser rapidement et avec un rendement optimum, il est bon d'opérer de la manière suivante : l'aminoxyde brut, tel qu'on l'obtient après lavage du précipité pâteux primitif avec une solution concentrée d'acétate de sodium (voir notre note précédente p. 363) est dissous dans 10 parties de chloroforme. La solution chloroformique est agitée 2 ou 3 fois avec une solution concentrée de carbonate de sodium, qui s'empare des dernières traces d'acide acétique restant, puis desséchée sur carbonate de potassium calciné et filtrée. On la chauffe ensuite à reflux pendant 2 heures. La transformation est alors totale; on s'en assure en prélevant un échantillon de la solution qui ne doit plus présenter de pouvoir rotatoire. On distille alors le chloroforme et le résidu, masse semi-solide, est trituré avec de l'acétone froid qui le rend pulvérulent. Cette poudre jaunâtre, essorée, est reprise par l'alcool bouillant, ou mieux par un mélange de chloroforme et d'alcool absolu d'où elle cristallise en petites aiguilles incolores, fondant à 228°. On peut également la recristalliser dans l'acide acétique à l'ébullition. Par refroidissement il se forme alors de magnifiques prismes incolores.

Ce composé possède toutes les propriétés décrites par MM. Drummond et Me Millan, sauf en ce qui concerne le pouvoir rotatoire, que les auteurs auglais indiquent comme étant de + 139° et qui est en réalité rigoureusement nul.

L'anhydro -N-oxynornarcéine est complètement insoluble dans l'eau, l'éther et le benzène, très peu soluble dans l'acétone et l'alcool à froid, moyennement dans le chloroforme. Il est strictement neutre, aussi bien au tournesol qu'à l'hélianthine; il ne se dissout plus dans les acides dilués et ne donne plus de sels. Il ne réagit pas même à chaud avec l'iodure de méthyle. Chauffé avec l'anhydride acétique il s'y dissout sans se colorer, mais recristallise intact par refroidissement.

SO^2 est sans action sur lui. De même Zn et HCl en solution alcoolique le laisse inaltéré.

Les alcalis ne le dissolvent pas à froid, mais l'attaquent facilement à chaud en l'hydrolysant. La solution alcaline rougit fortement et l'addition d'un acide y précipite une poudre rouge amorphe.

Action de Br sur l'anhydro-N-oxynornarcéine : bromoanhydro-N-oxynornarcéine (schéma V).

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte 10 cc. d'une solution chloroformique de brome à 6 0/0 à 2 gr. d'anhydro-oxynornarcéine dissous dans 60 cc. de $CHCl^3$, la coloration et l'odeur de Br disparaissent au début rapidement et ne persistent qu'après l'addition des dernières gouttes du réactif. Quelques minutes après un composé cristallisé commence à se déposer. On décante, au bout de quelques heures, la solution chloroformique surnageante, on lave les cristaux avec un peu de $CHCl^3$, puis à l'éther et on les sèche à l'air libre. Prismes incolores, fondant à 178°, peu solubles dans l'eau, au sein duquel ils se dissocient ; ces cristaux, plus solubles dans l'alcool chaud, où ils se dissocient d'ailleurs également, sont de réaction très acide.

Analyse. — Subst., 0gr,2 AgBr (obtenu par simple précipitation de la solution alcoolique par $AgNO^3$ dans l'alcool) 0gr,062. — Trouvé : Br 0/0, 13,6. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^8NBrHBr$: Br acide 0/0, 13,7.

Il s'agit donc bien d'un bromhydrate d'un dérivé monobromé de l'anhydro-N-oxynornarcéine. En décomposant la solution de ce bromhydrate par Na^2CO^3 et en extrayant par le chloroforme la base libérée, on obtient le dérivé bromé lui-même qu'on recristallise dans l'alcool fort.

Ce corps fond à 186-187°. Il est neutre à tous les indicateurs colorés et se comporte dans toutes ses réactions comme l'anhydro-oxynornarcéine dont il dérive.

Analyse. — I. Subst., 0gr,115; CO^2, 0gr,787; H^2O, 0gr,155. Subst., 0gr,444; N, 12 cc. à 26° sous 719 mm. Subst., 0gr,1995; AgBr, 0gr,080. — Trouvé : C 0/0, 52,16; H 0/0, 4,14; N 0/0, 2,85; Br 0/0, 17 0/0. — Calculé pour $C^{22}H^{22}BrO^8N$: C 0/0, 51,97; H 0/0, 4,32; N 0/0, 2,76; Br 0/0, 15,75.

N-Oxynornarcéine, $C^{22}H^{25}O^9N$ (schéma VII).

L'anhydro-N-oxynornarcéine s'hydrolyse très facilement au contact des acides forts, en particulier de HCl concentré. En suivant la technique décrite par MM. Drummond et Mc Millan, c'est-à-dire en dissolvant ce composé dans 15 à 20 parties de HCl concentré, il se forme en quelques heures une abondante cristallisation de gros prismes transparents, incolores qui tapissent les parois du vase. On les détache facilement, les lave rapidement avec un peu d'alcool et les sèche.

Ce composé, qui fond à 217°, est le chlorhydrate de N-oxynornarcéine. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique à 10 0/0, à chaud, mais est dissocié par addition d'eau ou d'alcool, en perdant les éléments de l'acide chlorhydrique et en fournissant un composé, presque insoluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme. Il fond à 191°; il possède toujours une réaction très acide au tournesol. Il est soluble dans les solutions de carbonates alcalins, mais reprécipite par addition d'acide. Ces solutions alcalines sont très

altérables à la chaleur : elles rougissent rapidement, puis passent au vert. On peut aussi réaliser l'hydrolyse de l'anhydro-oxynornarcéine par les alcalis, mais l'altérabilité de tous ces dérivés dans les alcalis à chaud diminue considérablement les rendements obtenus. On peut cependant suivre cette hydrolyse en opérant avec une solution normale de potasse alcoolique en présence d'une goutte de phénolphtaléine, comme indicateur. Au fur et à mesure des additions de potasse, on voit la coloration rouge de l'indicateur se maintenir de plus en plus longtemps, jusqu'à ce qu'elle devienne permanente lorsqu'on a ajouté exactement un équivalent d'alcali. Si on acidule alors la solution et qu'on l'évapore, on obtient une masse colorée qu'on purifie par redissolution dans un carbonate alcalin et reprécipitation par un acide dilué. On a finalement, après traitement à l'acétone ou à l'alcool absolu, une poudre blanche, fondant à 191°, et qui est bien l'oxynornarcéine.

On prépare le sel de baryte de ce produit acide en dissolvant l'oxynornarcéine dans l'eau de baryte, à froid, en éliminant l'excès de $Ba(OH)^2$ par un courant de CO^2, et en laissant évaporer la solution filtrée dans le vide. On obtient un sel pulvérulent et dont l'analyse confirme la constitution.

Analyse. — Subst., 0gr,268 ; $BaSO^4$, 0gr,0632. — Trouvé : Ba 0/0, 13,8. — Calculé pour $(C^{22}H^{24}NO^{9})^{2}Ba$: Ba 0/0, 13,08.

L'oxynornarcéine réduit la liqueur de Fehling, ainsi que l nitrate d'argent ammoniacal.

Bromo-N-oxynornarcéine, $C^{22}H^{24}BrO^{9}N$.

Le bromhydrate de bromoanhydro-N-oxynornarcéine se comporte à l'hydrolyse de la même façon que le chlorhydrate d'anhydro-N-oxynornarcéine. Quand on dissout à 50° 2 gr. de bromhydrate dans 40 gr. de HCl concentré, et qu'on abandonne la solution à froid pendant 24 h., on retrouve une abondante cristallisation d'un sel acide, qu'on décompose par simple traitement à l'eau ou à l'alcool. Cristallisé dans ce dernier solvant, la bromo-N-oxynornarcéine se présente sous forme de prismes incolores, fondant à 167°. Elle est de réaction acide au tournesol, et se dissout dans les carbonates alcalins. Un acide la reprécipite d'ailleurs de ces solutions.

Ether éthylique de la N-oxynornarcéine $C^{24}H^{29}O^{9}N$ (schéma VIII).

On prépare cet éther-sel, soit en partant de l'anhydro-oxynornarcéine, soit de son produit d'hydrolyse. La poudre est mise en suspension dans 10 parties d'alcool absolu, et l'on fait passer un fort courant de HCl bien sec. La solution s'échauffe, et on voit peu à peu tout le produit entrer en solution. On continue le passage du courant de HCl jusqu'à ce que la solution soit complètement saturée à froid. On chasse ensuite l'alcool et on répète le traitement par HCl gazeux. On abandonne la solution saturée pendant

24 h., puis on concentre an tiers par distillation de la solution. Par refroidissement le contenu da ballon se prend en masse cristalline. On essore, on lave les cristaux avec un peu d'alcool et on sèche.

Le chlorhydrate de l'éther éthylique que l'on a ainsi obtenu, fond à 195°. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool chaud. Il est de réaction acide au tournesol, mais neutre à l'hélianthine.

En décomposant ce chlorhydrate par Na^2CO^3, on peut extraire au chloroforme la base éthérifiée. Cristallisé dans l'alcool bouillant, cet éther forme des prismes incolores qui fondent à 149-150°. Ces prismes sont solubles dans le benzène, l'éther et le chloroforme. De réaction neutre au tournesol, ils sont alcalins à l'hélianthine, et saturent, en présence de ce dernier indicateur, exactement une molécule d'acide. Ils sont peu solubles à froid dans les acides dilués, mais se dissolvent facilement à chaud dans les acides moyennement concentrés. Ils ne se dissolvent ni dans les carbonates alcalins ni dans les alcalis à froid, mais à chaud ils sont saponifiés par ces derniers et s'altèrent.

Analyse. — Subst., 0gr,418; CO^2, 0gr,9205; H^2O, 0gr,2255. Subst., 0gr,3865; N, 12 cc., 25 à 26° sous 717 mm. — Trouvé : C 0/0, 60,05; H 0/0, 6,00; N 0/0, 3,3. — Calculé pour $C^{24}H^{29}O^9N$: C 0/0, 60,60; H 0/0, 6,10; N 0/0 2.95.

Chauffé avec l'anhydride acétique l'éther se colore fortement.

Comme l'oxynornarcéine. cet éther éthylique réduit la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal et le bichlorure de mercure.

Ether méthylique de la N-oxynornarcéine, $C^{23}H^{27}O^9N$ (schéma VIII).

En traitant de la même manière l'anhydro-N-oxynornarcéine ou la N-oxynornarcéine par un courant de HCl gazeux au sein de l'alcool méthylique, on obtient un chlorhydrate pâteux qui n'a pas de tendance à la cristallisation. Après décomposition par le carbonate de sodium, on extrait à l'éther une base, alcaline à l'hélianthine, qui fond à 135° après recristallisation dans l'alcool absolu.

Action de SO^2 sur les éthers de la N-oxynornarcéine.

La solution benzénique de l'éther de l'oxynornarcéine soumise à l'action d'un courant de SO^2, s'échauffe aussitôt légèrement. La réaction ne s'accompagne pas de formation d'acide sulfurique, comme dans le cas des aminoxydes. Le chlorure de baryum ne révèle aucune trace de sulfate. On abandonne à elle-même pendant un jour la solution sursaturée d'anhydride sulfureux. On retrouve alors les parois du vase tapissées de petits cristaux. Ceux-ci sont essorés, lavés avec quelques centimètres cubes de C^6H^6 et séchés.

On a ainsi l'acide sulfamique de l'éther de la nornarcéine. Il fond à 146°. Il est soluble dans les carbonates alcalins, d'où un acide le reprécipite. Il n'est décomposé ni par l'eau bouillante, ni par les

acides dilués à chaud. Une chauffe prolongée (plus de 5 heures) avec HCl concentré ne le saponifie que partiellement. L'acide nitrique au demi hydrolyse à chaud le groupement sulfonique.

Analyse. — Subst., 0gr,731; Kjeldahl, 6cc,65 de SO^4H^2 cinquantinormal. Subst., 0gr,0858; SO^4Ba, 0gr,0357. — Trouvé : N 0/0, 2,54; SO^3H, 14,45. — Calculé pour $C^{24}H^{28}O^8NSO^3H$: N 0/0, 2,59; SO^3H, 15,0.

Cet éther est saponifié à chaud par la soude alcoolique et donne l'acide sulfamique de la N-oxynornarcéine, qui cristallise dans l'eau. Il fond à 175°.

On peut l'obtenir directement par l'action de SO^2 sur la solution chlorhydrique chaude de la N-oxynornarcéine.

C'est un composé diacide, comme on peut s'en assurer, en le neutralisant en présence de tournesol par une solution de sonde cinquantinormale. L'acide sulfamique de l'éther éthylique (F. 146°), dans les mêmes conditions, n'exige qu'un équivalent de soude.

Malgré qu'on ne constate immédiatement aucune formation d'acide sulfurique au cours de l'action de SO^2 sur l'éther de l'oxynornarcéine, et que le dérivé sulfamique obtenu soit très stable, lorsqu'on étudie les eaux-mères des cristaux décantées au bout de 24 heures, la réaction au chlorure de baryum y est alors toujours positive. On peut même isoler, à l'état de traces, le dérivé réduit, désulfoné à l'azote; amine secondaire que nous avons identifiée plus tard avec la nornarcéine.

Action de CH^3I sur l'éther éthylique de la N-oxynornarcéine.

L'éther éthylique de la N-oxynornarcéine (F. 147°) est chauffé 2 heures en solution méthylique avec un excès de CH^3I, en tube scellé. Après évaporation de l'alcool on trouve une masse visqueuse, très colorée, de réaction fortement acide, qui est un mélange d'iodhydrate et d'iodométhylate. Par trituration avec l'alcool absolu on obtient une poudre cristalline. Recristallisée dans l'alcool, elle fond à 210-211°. Ces cristaux représentent l'iodhydrate de l'éther éthylique de la nornarcéine. L'iodométhylate correspondant reste dans les eaux-mères. On peut s'assurer de sa présence en le décomposant par la soude à l'ébullition; il dégage alors un peu de triméthylamine (décomposition de l'iodométhylate d'éthylnarcéine en $N(CH^3)^3$ et acide narcéonique).

L'action de CH^3I sur l'éther de l'oxynarcéine peut aussi être étudiée en milieu benzénique. En ajoutant, à une solution benzénique de cet éther, CH^3I en excès, on trouve 48 heures après, un dépôt épais brun, englobant des cristaux d'iodhydrate fondant à 210°. L'iodométhylate reste dans les eaux-mères souillées de composés iodés et ne cristallise pas.

Réduction de la N-oxynornarcéine en nornarcéine.

2 grammes de chlorhydrate d'oxynornarcéine sont dissous dans 4 cc. de soude trinormale. On prépare d'autre part de l'hydrate

ferreux fraîchement précipité en ajoutant 20 cc. de soude trinormale à une solution de 8 gr. de $FeSO^4$ dans 15 cc. d'eau.

On mélange ensuite les deux solutions et on agite fréquemment à froid à l'abri de l'air. On voit peu à peu la couleur verdâtre de l'hydrate ferreux se muer en brun foncé. Au bout de quelques heures la réduction est terminée; la coloration de la solution ne varie plus. On essore à la trompe le précipité d'oxyde ferrique. On le lave trois fois avec quelques centimètres cubes d'eau. On acidifie ensuite le filtrat alcalin par addition de HCl et on revient à l'alcalinité par un peu de carbonate de sodium. Il se produit un volumineux précipité qu'on sépare par filtration à la trompe et qu'on recristallise dans l'alcool à 50° bouillant. C'est la nornarcéine fondant à 226°. Les eaux alcalines concentrées en fournissent encore un peu. On isole en tout 1gr,6 de produit pur, soit un rendement dépassant 80 0/0.

Le chlorhydrate de cette nornarcéine fond à 144°. Nous avons complété l'identification de cette base par sa transformation en iodométhylate de méthylnarcéine (F. 208°). En chauffant pendant 2 heures à reflux 1 gr. de cette nornarcéine dissous dans l'alcool méthylique avec deux molécules de méthylate de sodium et un excès d'iodure de méthyle, on obtient après distillation de l'alcool un résidu formé d'un mélange d'iodhydrate et d'iodométhylate de méthylnarcéine. Par l'alcool absolu on arrive à séparer ce dernier, qui est peu soluble, et qui répond bien aux caractéristiques de l'iodométhylate obtenu directement par Raabe en partantde la narcéine.

Réduction de la bromoxynornarcéine en bromonornarcéine.

La bromo-N-oxynornarcéine (F. 167°) obtenue par hydrolyse du bromhydrate de bromo-anhydro-N-oxynornarcéine, traité dans les mêmes conditions par l'hydrate ferreux fraîchement précipité, donne aussi naissance, par réduction du groupement hydroxylamine en amine secondaire, à la bromonornarcéine $C^{22}H^{24}O^8NBr$, qui fond à 220°.

RÉSUMÉ.

Le corps résultant de la transformation spontanée de l'aminoxyde de narcotine est un dérivé d'une hydroxylamine. Cette transposition s'accompagne de l'ouverture du noyau tétrahydroisoquinoléique et de l'anhydrisation du carboxyle délactonisé par l'oxhydryle hydroxylaminique.

Ce composé conduit par hydrolyse à la N-oxynornarcéine, hydroxylamine bi-substituée donnant, par réduction ménagée, la nornarcéine elle-même.

Nous avons décrit au cours de cette étude les dérivés bromés, les éthers méthylique et éthylique, ainsi que les acides sulfamiques correspondant à ces divers composés.

N° 43. — Sur le ferment de la gélatine; par J. A. LE BEL.

(18.2.1930.)

Pour se procurer le ferment de la gélatine on ensemence avec des matières fécales une solution de gélatine à 2 0/0 portée à une temrature de 38 à 40°. La liqueur devient de suite fortement alcaline sous l'influence d'un bâtonnet très mince et de couleur brune; si on laisse la culture alcaline, elle se purifie presque immédiatement, on peut néamnoins saturer une partie de l'ammouiaque par un acide. Avec un litre de ce liquide j'ai ensemencé 50 litres de solution de gélatine à 2 0/0 dans une grande bonbonne placée dans un thermostat à 38-40°.

L'opération marche très vite à la condition que tous les jours on sature la presque totalité de l'ammoniaque avec l'acide sulfurique, et au bout de quelques semaines on détruit la presque totalité du kilogramme de gélatine mis en œuvre; on constate que la fermentation est terminée quand la production de l'ammoniaque est arrêtée, et qu'une petite quantité d'acide ajoutée rend la liqueur acide.

J'ai pu faire sur cette fermentation une constatation très importante : à savoir, que si on plonge dans la liqueur chaude une corde de boyau en même temps qu'une corde de chanvre, la première est dissoute au bout de 24 heures, tandis que celle de chanvre reste inaltérée.

Cela prouve que le bacille est capable d'attaquer les parois de l'intestin, et il est certainement une des causes de l'entérite grave, que l'on combat en faisant développer dans l'intestin, soit le germe en Y (bacillus bifidus), soit tout simplement le ferment lactique.

Il n'est pas du tout nécessaire que ce ferment soit pur, et je me suis procuré une matière solide très riche en ferment lactique, en faisant aigrir une solution de sucre de lait additionnée d'un peu de lait, cette solution est desséchée par évaporation sur des assiettes plates à 40°, et la matière solide, très riche en ferment lactique, se conserve parfaitement au sec.

Les produits de la décomposition de la gélatine sont : d'un côté le carbonate d'ammoniaque, de l'autre la série des acides gras, depuis le terme en C^3 jusqu'au terme en C^6, ce dernier est néanmoins assez rare et représente tout au plus 2 0/0 de cette série grasse.

On a observé que la quantité d'alcools supérieurs obtenue par la fermentation d'un sucre, est d'autant plus grande que le liquide fermenté contient plus de matière azotée. On avait conclu de là que les alcools supérieurs dérivaient de la matière azotée. On observe néanmoins que la matière azotée fournit par sa fermentation avec la bactérie une série d'acides gras qui renferment le terme en C^6, peu abondant mais parfaitement isolable par distillation, tandis que les alcools supérieurs ne renferment que le terme en C^5 (alcool amylique, actif et inactif); l'absence du terme en C^6, l'alcool hexylique est d'autant plus remarquable; un seul auteur,

M. Faguet, l'a signalé dans les alcools de fermentation. J'ai moi-même soumis les alcools supérieurs de fermentation à un fractionnement sévère et n'ai pas réussi à isoler la moindre fraction d'alcool hexylique.

M. Morin, qui a fait la même recherche avec beaucoup de soin, n'a pas été plus heureux. Il faudrait conclure de là que les alcools supérieurs ne dérivent pas de la matière azotée ; néanmoins on peut admettre à la rigueur que l'alcool hexylique est entraîné par l'alcool amylique, et que le mélange des deux alcools n'est pas séparable par distillation à la pression ordinaire. J'ajouterai que j'ai recherché le bacille entéritique de l'intestin parmi la flore nombreuse des microbes qui vivent comme parasites à la surface du corps humain ; ces microbes se cultivent assez bien sur une solution de gélatine, mais aucun n'y a donné lieu à la fermentation que j'ai décrite. J'ai aussi soumis à la lumière de la lampe à mercure en quartz, la matière sèche renfermant le ferment lactique, et j'ai constaté que ce dernier, ainsi que l'oïdium lactis et le ferment butyrique qui forment les impuretés du ferment lactique, résistent tous à cette lumière.

Pour isoler les acides gras on est obligé de distiller la liqueur fermentée acide, dans un ballon de verre ; l'ébullition se fait mal, et il m'est arrivé une rupture de ballon de verre, de sorte que le liquide d'une odeur très désagréable s'est répandu dans le laboratoire. Je signale cet accident à ceux qui voudraient renouveler l'expérience, et leur conseille de mettre sous le ballon une lame de plomb dont les bords soient relevés, de façon que le liquide ne se répande pas dans le laboratoire.

Cet accident m'a empêché de connaître la proportion exacte d'acides gras, produits dans ma fermentation.

La matière azotée n'est pas entièrement détruite, et il reste une très faible quantité de bases, trop peu abondantes pour mériter d'être séparées.

Le fait que les ferments secs ont résisté à la lumière de la lampe à mercure, confirme la théorie panspermiste d'Arrhénius ; ce savant a calculé que les germes des microbes filtrants sont assez petits pour être repoussés du soleil par la pression lumineuse de sa radiation. Ces germes doivent avoir un très grand degré de longévité, surtout dans le vide des espaces interplanétaires où aucune action chimique de ce milieu ne peut les altérer ; néanmoins il faut bien admettre que la vie de tout être vivant a une limite. En tout cas ils doivent s'écarter du soleil à des distances considérables et on doit admettre qu'une comète ou un aérolithe peut les transporter d'un système planétaire à un autre.

Il n'est donc pas nécessaire d'admettre comme le fait Haeckel, la possibilité d'une génération spontanée pour expliquer l'apparition sur la terre de la faune et de la flore actuelles. De plus, les expériences de Pasteur ne paraissent pas confirmer l'hypothèse de Haeckel ; il semble donc y avoir trois choses éternelles, la matière pondérable (Epicure), l'énergie et la vie.

Pour l'énergie, M. Tissot a remarqué que l'éther n'ayant pas de masse, et par conséquent ne pouvant emmagasiner le calorique, le

restituera forcément aux étoiles; mais il ne s'est pas occupé du mécanisme par lequel se fait cette restitution; celle-ci s'accomplira partiellement par le rayonnement des autres astres vers le soleil, mais la quantité de calories récupérées ainsi est extrêmement minime; il est donc nécessaire qu'il y ait un autre agent qui opère cette restitution.

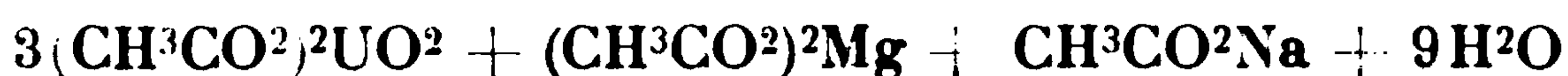
J'ai découvert un phénomène qui joue le rôle de cet agent, je l'ai appelé « effet catathermique »; d'après mes expériences un corps accapare d'autant plus l'effet catathermique qu'il est plus chaud : c'est pourquoi le soleil, qui est à 6000°, accapare beaucoup plus de calories que ses planètes. C'est évidemment à sa masse énorme aussi bien qu'à sa température, qu'il doit la part prépondérante qu'il s'arroge dans l'absorption de l'effet eatathermique céleste.

Quant à la vie elle est destructible chez les individus, mais elle existera toujours, soit par les germes de l'espace, soit sur des planètes comme la terre où elle trouve des conditions favorables à son développement et à son évolution; c'est à Arrhénius que nous sommes redevables de ces notions si intéressantes.

N° 44. — Le dosage du sodium par la méthode à l'uranyle; par M. Ernest KAHANE.

(28.2.1930.)

L'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium fut préparé pour la première fois en 1884 par Streng [1] qui lui assigna la formule :



$$3(CH^3CO^2)^2UO^2 + (CH^3CO^2)^2Mg + CH^3CO^2Na + 9H^2O$$

Observant la faible solubilité dans l'eau du nouveau sel, et surtout sa quasi-insolubilité dans la liqueur mère riche en acétates d'uranyle et de magnésium, Streng proposa d'utiliser la formation de cet acétate triple comme réaction qualitative de sodium. Deux ans auparavant [2], Streng avait déjà proposé de caractériser le sodium par la précipitation d'un acétate double d'uranyle et de sodium.

Le nouveau procédé était beaucoup plus sensible que l'ancien en raison de la moindre solubilité du sel formé et de sa teneur en sodium beaucoup plus faible.

L'aspect caractéristique des cristaux d'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium a permis de réaliser en opérant sous l'objectif du microscope un mode de recherche extrêmement sûr et sensible sur lequel on est récemment revenu [3] et [4]. Comme le sodium est seul parmi les métaux alcalins à donner naissance à un acétate triple peu soluble. la spécificité de la réaction est absolue. Si l'on songe à la sensibilité exagérée de la recherche spectroscopique, on doit reconnaître à Streng le mérite de nous avoir

fourni la réaction du sodium la plus précieuse que nous possédions.

Quelques auteurs ont étudié cette réaction de près et ont précisé les conditions où elle présente son maximum de sensibilité.

Kolthoff [5] a montré il y a quelques années que l'addition d'alcool éthylique accroît considérablement la sensibilité de la réaction et que dans ces conditions on peut déceler le sodium à la concentration de 5×10^{-5}.

Plus récemment, le même auteur [6] substituant le zinc au magnésium dans le réactif porte la sensibilité de la réaction à 2×10^{-5}, en précipitant un acétate triple d'uranyle, de zinc et de sodium, isomorphe du sel de Streng. Cette amélioration est malheureusement obtenue aux dépens de la spécificité car le réactif uranizincique a l'inconvénient de donner un précipité avec les liqueurs assez concentrées en potassium et surtout en lithium.

Caley [7] obtient une sensibilité presque aussi favorable en employant un réactif urani-cobalteux. Il évite ainsi le risque de précipitation du potassium.

L'accroissement de sensibilité réalisé en substituant le zinc ou le cobalt au magnésium est sans doute dû principalement à l'emploi d'un réactif plus concentré, car les chiffres donnés par Erb [8] pour la solubilité dans l'eau et dans l'alcool des acétates triples de cette famille sont nettement en faveur du magnésium.

	Eau 0/0	Alcool absolu 0/0
Sel magnésien.......	3,818	0,025
— zincique.........	4,850	0,039
— cobalteux........	4,025	0,042

On voit que la solubilité dans l'eau pure des acétates triples d'uranyle est fort importante (les nombreux sels étudiés par Erb sont tous plus solubles que le sel magnésien). C'est sans doute pour cette raison que l'on n'a point songé de bonne heure à exploiter d'une façon quantitative leur formation.

Miholic [9] est le premier à avoir publié des essais faits en vue de cette application. Il utilisait un excès considérable d'un réactif riche en acétates d'uranyle et de magnésium. Obtenant un poids très variable de précipité et partant de cette idée préconçue que tout le sodium mis en œuvre s'y trouvait engagé, Miholic se crut fondé à conclure à l'inconstance de la composition du sel formé et abandonna ses recherches.

Quelques années plus tard, M. Blanchetière [10] plus heureux, mit au point une technique de dosage du sodium qui lui donna pleine satisfaction.

La liqueur à étudier est traitée par 10 volumes d'un réactif composé de parties égales des deux liqueurs suivantes :

A.	Acétate d'uranyle	100 gr.
	Acide acétique.............	60 cc.
	Eau q. s. pour.............	1000 cc.
B.	Acétate de magnésium.....	333 gr.
	Acide acétique.............	60 cc.
	Eau q. s. pour.............	1000 cc.

La précipitation est achevée au bout d'une demi-heure. Le précipité est lavé trois fois avec le réactif puis trois fois avec de l'alcool à 95°.

Desséché à l'étuve à 105°, il perd son eau de cristallisation et il est pesé anhydre. Son poids divisé par 60,43 donne le poids de sodium. Les autres métaux alcalins, l'ammonium, le magnésium, les alcalino-terreux ne gênent pas le dosage. L'acide phosphorique qui donnerait lieu à une précipitation parasite de phosphate d'uranyle doit être éliminé soit à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, soit à l'état de phosphate d'uranyle.

Ce procédé, le premier procédé commode et rapide de dosage du sodium, fut adopté avec enthousiasme par un grand nombre de chimistes et l'on pourrait compter par centaines les travaux publiés où le sodium a été dosé par la méthode de Blanchetière.

De nombreux auteurs ont proposé des modifications de détail.

Kling et Lassieur [11] préparent le réactif B en partant du carbonate de magnésium, qu'ils dissolvent dans un excès d'acide acétique.

Barthe et Dufilho [12] tenant à éviter la filtration sur creuset de Gooch préconisée par Blanchetière, filtrent sur double filtre taré.

Fontès et Thivolle [13] observant que le filtre se colmate au cours des lavages à l'alcool obtiennent une bonne filtration en utilisant un réactif précipitant hydro-alcoolique.

Laudat [14] remarque que la liqueur A de Blanchetière sursaturée laisse déposer une partie du sel dissous. Il attribue à cette particularité certaines erreurs par excès observées au cours des dosages et remplace la liqueur A par une liqueur moins concentrée en acétate d'uranyle.

Weiland [15] précise quelques détails opératoires permettant d'effectuer le dosage sur de très petites quantités de sodium.

Grabar [16] donne une technique précise de séparation du fer à l'état de phosphate ferrique et en fait l'application au dosage du sodium en biologie.

Quelques auteurs ont modifié assez profondément le caractère même du dosage.

Nau [17] achève le dosage volumétriquement en redissolvant le précipité lavé et séché dans l'acide sulfurique étendu, en opérant

la réduction $U^{IV} \rightarrow U^{VI}$ par le zinc à 50-60° et titrant au permanganate $n/20$.

Barrenscheen et Messiner [18] précipitent le sodium sous la forme du sel zincique préconisé à la même époque par Kolthoff pour la simple recherche. Ils achèvent le dosage colorimétriquement en redissolvant le précipité dans l'eau, ajoutant une solution de ferrocyanure de potassium et comparant avec la coloration développée par une liqueur témoin dans les mêmes conditions.

Poulsson [19] adapte la technique de Barrenscheen et Messiner aux nécessités de la microanalyse.

Ces auteurs, et tous ceux, beaucoup plus nombreux, qui se sont contentés d'utiliser telle quelle la technique de Blanchetière n'ont pas été arrêtés par les différences de 2 à 5 0/0 que manifestaient généralement leurs essais préliminaires (Perietzeanu) [20] et ne paraissent pas, pour la plupart, avoir systématiquement recherché l'origine de ces différences.

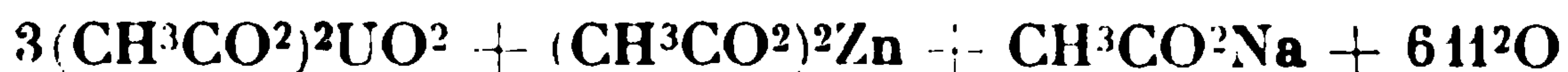
Crepaz [21] ayant obtenu de forts mauvais résultats dans l'application de la méthode de Blanchetière rechercha la cause des divergences observées et, comme Miholic, crut pouvoir incriminer la constance de composition du précipité. Crepaz fournit, à l'appui de cette assertion, quelques dosages d'uranium et d'eau d'hydratation Cependant la technique analytique de cet auteur, insuffisamment explicitée, ne paraît pas à l'abri de tout reproche et je ne rappelle ses conclusions que pour mémoire.

En collaboration avec MM. Lematte et Boinot [22 et 23] j'ai fait et publié un grand nombre de dosages de sodium et certaines anomalies observées dans l'application de la méthode de Blanchetière m'ont amené à approfondir quelques points qui se rapportent à cette technique.

J'ai pu ainsi constater et communiquer à la Société chimique [24] que les acétates triples d'uranyle, de sodium et d'un métal de la série magnésienne cristallisent avec 6 molécules d'eau et non avec 9 comme on le croyait jusqu'alors. Par ailleurs, j'ai vérifié, après plusieurs auteurs [25] que ces sels ne perdent la moindre trace d'eau ni dans le vide, ni à l'étuve à 110°, Wyrouboff [26] affirme même qu'aucune fraction de cette eau n'est éliminée au-dessous de 200°.

Postérieurement à cette communication, plusieurs procédés dosage du sodium ont été publiés, où la formule attribuée au sel triple précipité confirme mes conclusions.

Barber et Kolthoff [27 et 28] étudiant au point de vue quantitatif (*) le réactif proposé antérieurement par Kolthoff [6] pour la recherche du sodium, reconnaissent que le précipité formé a pour formule :



$$3(CH^3CO^2)^2UO^2 + (CH^3CO^2)^2Zn + CH^3CO^2Na + 6H^2O$$

(*) Le procédé de dosage étudié par Barber et Kolthoff, n'a pas donné de très bons résultats à L. Bonneau [29].

Plus récemment, Caley et Foulk [30], précipitant le sodium par un réactif urani-magnésien plus concentré encore que celui de Blanchetière et étudiant avec soin la composition du précipité et le coefficient analytique, trouvent que l'un et l'autre sont en accord avec la formule :



$$3(CH^3CO^2)^2UO^2 + (CH^3CO^2)^2Mg + CH^3CO^2Na + 6{,}5H^2O \ (*)$$

Ainsi l'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium desséché auquel M. Blanchetière attribue la formule d'un sel anhydre est hexahydraté. En raison du coefficient analytique trop élevé donné par cet auteur, on devrait donc observer d'une façon permanente, une différence par excès de $\frac{108}{1389} = 7{,}77$ 0/0 dans les dosages.

Comment des erreurs de près de 8 0/0 auraient-elles pu passer inaperçues ?

L'explication est celle-ci : comme je l'ai montré au cours d'une séance de la Société de Chimie biologique [31], dans la technique incriminée, une importante source d'erreurs par défaut vient compenser approximativement, d'une façon fortuite, les erreurs par excès dues au coefficient analytique incorrect. La précipitation est loin d'être complète en une demi-heure, temps prescrit par M. Blanchetière, et le dépôt que cet auteur a lui-même vu se former dans les liqueurs-mères filtrées n'est dû que pour une faible part à la soude arrachée au verre des récipients, si tant est que la précipitation de cette soude hypothétique puisse donner lieu à un dépôt perceptible. Le dépôt observé est dû plus simplement à la précipitation du sodium à doser qui se poursuit longtemps après la filtration.

J'ai fait de nombreux essais dans l'espoir de déterminer les circonstances précises dans lesquelles le réactif de Blanchetière donnerait de bons résultats : j'ai dû y renoncer, tellement les valeurs obtenues sont variables. J'ai fréquemment observé entre des dosages menés parallèlement des différences de 2 0/0 et plus, sans pouvoir rattacher ces différences à une cause précise.

Cette infidélité du réactif est due vraisemblablement à la solubilité appréciable du sel de Streng dans les liqueurs aqueuses, si concentrées soient-elles en acétates d'uranyle et de magnésium (le réactif préparé à partir des produits du commerce fort impurs, est toujours saturé de sodium). Mais la solubilité varie, d'une part avec la dilution que l'on fait subir au réactif du simple fait de son emploi, d'autre part avec les variations de la température

(*) Une différence d'une demi-molécule d'eau sur de grosses molécules comme celles des acétates triples d'uranyle représente moins de 0,6 0/0 du poids de ces molécules.

ambiante (*), si bien que la quantité de sodium entraînée avec les liqueurs-mères est tantôt inférieure, tantôt supérieure à la quantité de sodium apportée par le réactif. Le résultat du dosage est ainsi tantôt trop fort, tantôt trop faible sans qu'il soit nécessaire d'incriminer la constance de composition du précipité.

Documents analytiques.

Le sel desséché est hexahydraté. — Une quantité assez importante de sel a été préparée, lavée et séchée d'après les indications précises de M. Blanchetière.

La calcination de ce sel au rouge naissant, dans un creuset maintenu ouvert pendant la combustion des acétates, puis couvert pendant 1/4 d'heure, laisse un résidu rouge brique à chaud, jaune d'œuf à froid, constitué par un système d'oxydes ayant la composition brute $3UO^3 + MgO + 1/2\ Na^2O$, groupés sans nul doute sous forme d'uranates.

Ce résidu n'est pas hygroscopique, il est insoluble dans l'eau, mais se dissout aisément et intégralement dans les acides dilués sans donner lieu à aucune effervescence (absence de carbonates) ni à aucun phénomène de réduction (absence de U^3O^8). En présence d'oxydes basiques, l'oxyde d'uranyle UO^3 ne perd pas d'oxygène au-dessous du rouge vif. (Un commencement de réduction est rendu visible par le noircissement partiel du résidu, et la présence de traces noires insolubles après traitement par SO^4H^2 dilué).

Voici quel est le poids calculé du résidu de calcination par rapport aux degrés d'hydratation plausibles (U = 238,14, Honigschmidt et Schilz) [32].

Sel triple à 9	H^2O	59.94 0/0
— — 7	—	61,36
— — 6	—	62,10
— — 5	—	62,86
— — 0	—	66,93

Voici quelques résultats obtenus par calcination de différents échantillons d'acétate triple obtenus par précipitation d'après Blanchetière, lavage à l'alcool et dessiccation à 105° pendant 30 minutes. (Tableau I).

L'accord est assez bon avec la valeur 62,10 0/0 correspondant à un sel hexahydraté.

Le dosage de l'uranium, par double précipitation ammoniacale,

(*) Caley et Foulk [30] ont si bien compris l'influence des variations de température snr un dosage exécuté à l'aide d'un réactif uranimagnésien, qu'ils recommandent d'opérer à la température constante de 20°, où le réactif a été préparé.

TABLEAU I.

Sel desséché en mgr.	Sel calciné en mgr.	Rapport 0/0
406,9	251,8	61.88
1077,8	667,7	61.95
661,0	408,7	61.83
361,3	223,6	61.89

calcination et pesée à l'état de U^3O^8, a donné les résultats suivants :

			0/0	0/0
654mgr,3 (séchés à 110°)	→	366mgr,8 U^3O^8	soit 56,08.	Th., 56,27
1165mgr,7 (— 125°)	→	657mgr,7 U^3O^8	soit 56,42.	— —

Le magnésium a été précipité sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, dans les eaux-mères de filtration de l'uranate d'ammonium, calciné puis pesé.

486mgr,3 d'acétate triple sont calcinés. Le résidu pèse 301mgr,2 soit 61,94 0/0 (théorie 62,10). L'uranium est pesé à l'état de U^3O^8. 271mgr,9, soit 55,91 0/0 (théorie 56,27). Le magnésium est pesé à l'état de $P^2O^7Mg^2$: 36 mgr. (théorie 36,2).

L'acide acétique a été dosé par distillation en présence d'un excès d'acide phosphorique puis titrage à la soude décinormale en présence de phtaléine du phénol.

518 mgr. acétate triple ont exigé 31cc,I NaOHn/10 (Théorie 31,2).

Le sel précipité est hexahydraté. — Si ces chiffres démontrent que le sel desséché retient 6 molécules d'eau de cristallisation ils ne nous apprennent rien sur le degré d'hydratation du précipité avant son passage à l'étuve.

J'ai maintenu du sel fraîchement précipité et lavé à l'alcool pendant 48 heures à 37°. 501mgr,9 de ce sel pesaient 501 mgr. après 2 heures à 100° et 500mgr,9 après 1 heure à 120°.

On pouvait encore supposer que le lavage à l'alcool à 95° modifie le degré d'hydratation du sel : il n'en est rien. En effet, de l'acétate triple fraîchement précipité, lavé par décantation à l'eau distillée, séché sur une plaque poreuse à l'air libre et à la température du laboratoire ne change pas sensiblement de poids lorsqu'on le porte à l'étuve.

I. 346mgr,7 de sel pèsent 345,4 après 16 heures de séjour à 120° et 345,2 après 40 heures. Le résidu après calcination pèse 213mgr,7, soit 61,89 0/0 du poids du sel desséché (théorie 62,10).

II, 440mgr,9 pèsent 438,9 après 24 heures à 110° et 273 mgr. après calcination, soit 62,17 0/0 du poids du sel séché.

Le sel desséché dans le vide sulfurique est hexahydraté. — M. Blanchetière affirme que l'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium perd aisément son eau de cristallisation dans le

vide. J'ai recherché s'il en était effectivement ainsi et je n'ai constaté aucune perte de poids sensible, aussi bien avec le sel préalablement passé à l'étuve qu'avec le sel simplement séché à l'air libre et à la température ordinaire.

417^{mgr},7 de sel séché à 110° pèsent 417,3 après 48 heures de séjour dans la cloche à vide sulfurique, sous la pression de 20 mm. de mercure.

643^{mgr},2 de sel séché à l'air libre pèsent 640,9 après 48 heures de séjour dans la cloche sous une pression de 25 mm. de mercure. Porté ensuite à l'étuve à 115°, l'échantillon ne change pas de poids.

La précipitation est incomplète en 1/2 heure. — 4 verres reçoivent chacun 2 cc. d'une solution de NaCl pur à 1^{mgr},58 par cc. puis 20 cc. du réactif de Blanchetière.

Le réactif utilisé correspondait parfaitement à la formule du réactif final de Blanchetière. La préparation distincte des liqueurs A et B présente l'important inconvénient signalé par Laudat [14] et n'est en revanche justifiée par aucun avantage. La conservation de la liqueur A + B est parfaite : un échantillon vieux de 3 ans n'a pas bougé.

La filtration est faite sur creuset de Gooch au bout d'un temps variable et les poids de précipité obtenus sont les suivants :

		mgr
Filtration après	30 minutes.........	180,6
— —	22 heures..........	196,7
— —	65 heures..........	206,2
— —	6 jours............	207,7

Le poids théorique du précipité, calculé pour un sel hexahydraté est 206 mgr.

Les liqueurs filtrées, portées chacune à 30 cc. par le réactif ayant servi au lavage du précipité sont abandonnées au repos pendant 8 jours. Au bout de ce temps, elles sont filtrées. On recueille 20 mgr. de précipité dans le premier essai, 4^{mgr},8 dans le deuxième et 0 dans les 2 autres.

Technique de dosage du sodium.

A condition d'attendre plusieurs jours que la précipitation soit complète, et d'utiliser un coefficient analytique correct, le réactif de Blanchetière peut donner des résultats assez approchés. Mais comme on l'a vu plus haut, je n'ai pas réussi à rendre parfaitement rigoureux le dosage basé sur cette formule de réactif. N'ayant pas pu rattacher les différences observées à une cause précise et n'ayant pas su y remédier, j'ai renoncé à rechercher par l'emploi de ce réactif, une bonne technique de dosage du sodium.

Après avoir expérimenté plusieurs autres formules, j'ai obtenu des résultats satisfaisants avec le réactif hydroalcoolique dont on trouvera la formule plus loin, sur lequel j'ai définitivement fixé

mon choix et qui a déjà fait l'objet de plusieurs communications [33] et [34].

L'alcool ainsi introduit dans le réactif non seulement abaisse la solubilité de l'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium mais encore accélère la précipitation d'une façon considérable : en respectant la technique décrite ci-après, la précipitation peut être considérée comme totale au bout d'une demi-heure.

L'emploi d'un réactif hydro-alcoolique présente encore un avantage précieux en cela qu'il facilite la technique de séparation : en abaissant la tension superficielle du liquide, il empêche le précipité de grimper le long des parois et de séjourner à la surface du liquide. Grâce à cette particularité, la décantation est excellente et les lavages peuvent être réduits au strict minimum.

Préparation du réactif. — La composition du réactif est la suivante :

Acétate d'uranyle crist.	32 gr.
Acétate de magnésium	100 gr.
Acide acétique	20 cc.
Alcool à 90°	500 cc.
Eau distillée q. s. pour	1000 cc.

On prépare ce réactif en chauffant au bain-marie les acétates de magnésium et d'uranyle avec l'acide acétique, l'alcool et environ 300 cc. d'eau. La dissolution s'effectue rapidement. On laisse refroidir, on complète à 1000 cc. et on abandonne au repos.

Le réactif peut être utilisé après quelques heures de repos et après filtration. Il est cependant avantageux de le laisser reposer le plus longtemps possible afin d'éliminer la majeure partie de l'excès de sodium apporté par les réactifs. La précipitation complète de cet excès de sodium à l'état d'acétate triple est extrêmement lente et continue à se produire longtemps après la préparation du réactif. Dans une liqueur filtrée 48 heures après sa préparation le dépôt ne devient perceptible qu'au bout d'un temps très long et une nouvelle filtration ne s'impose guère qu'après plusieurs mois.

Ce réactif conserve toujours une quantité appréciable de sodium en dissolution. Non seulement cela ne nuit pas à la précision du dosage, mais c'en est encore une condition indispensable. L'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium n'étant pas entièrement insoluble dans la liqueur proposée comme réactif, cette liqueur entraînera nécessairement une petite quantité de sodium au moment de la filtration. Il importe donc de partir d'une liqueur déjà saturée de sel triple qui, apportant à peu de chose près la quantité même de sodium qu'elle emportera au moment de la séparation assurera par conséquent une compensation satisfaisante. La saturation en sodium du réactif est automatiquement réalisée grâce aux impuretés des produits commerciaux employés.

La conservation du réactif est indéfinie. La seule cause d'altération à redouter est l'action de la lumière qui tend à provoquer la

réduction de l'ion uranyle jaune en ion uraneux vert. Il est bon, par conséquent, de conserver le réactif dans un flacon en verre coloré et autant que possible à l'obscurité.

Précipitation. — La précipitation se fait à froid, en liqueur neutre ou faiblement acide ou alcaline : la présence dans le réactif d'un excès d'acide acétique et d'une quantité considérable d'acétate de magnésium lui attribue des propriétés tampon qui rendent, sauf exceptions, inutile l'ajustement à la neutralité de la liqueur à traiter.

Am, Li, Mg, Ca ne gênent pas le dosage. Le potassium peut gêner s'il s'en trouve une quantité 10 ou 100 fois plus forte que celle du sodium. Les métaux lourds ne gênent généralement pas à moins d'atteindre des concentrations considérables. Si la liqueur est très concentrée et très complexe il sera bon de s'assurer que rien ne précipite par la simple addition de plusieurs volumes d'alcool à 50°.

Le phosphore à l'état d'acide phosphorique doit être éliminé avant l'addition du réactif (voir plus loin la note spéciale concernant cette séparation). L'ion phosphorique donne lieu, en effet, à un précipité de phosphate d'uranyle qui viendrait souiller le précipité d'acétate triple.

La précipitation est correcte quelle que soit la concentration en sodium de la liqueur à traiter, à condition d'utiliser une quantité de réactif qui est fonction à la fois du poids de sodium à précipiter et du volume de liquide à traiter (*).

En effet, le réactif doit intervenir en quantité suffisante non seulement pour saturer intégralement le sodium à précipiter, mais pour qu'il y en ait un large excès dont la fonction soit d'abaisser la solubilité de l'acétate triple d'uranyle de magnésium et de sodium au point de rendre quantitative la séparation de de sel.

L'expérience démontre qu'il faut employer pour cela un minimum de $2^{cc},5$ de réactif par mgr. de sodium à précipiter et par cc. de liqueur à traiter.

Ainsi 5 cc. de NaCl $n/10$ seront traités par $5 \times 2,3 \times 2,5 = 30$ cc. de réactif et 5 cc. de NaCl $n/100$ par $5 \times 2,5 = 12^{cc},5$ de réactif.

(*) M. Blanchetière recommande simplement de précipiter la liqueur sodique par 10 volumes de réactif sans conseiller de tenir compte de la concentration en sodium de cette liqueur. Une pareille prescription serait suffisante si l'uranium précipité étant négligeable vis-à-vis de l'uranium restant dans la liqueur-mère, l'addition de ces 10 volumes de réactif avait pour but unique de rendre le milieu tel que la solubilité du sel de Streng y fut faible.

Mais il n'en est pas ainsi et avec une solution de NaCl $n/10$ c'est plus du quart de l'uranium du réactif que l'on voit précipiter. Le reste de l'uranium est indispensable pour assurer un dosage à peu près correct. Il sert à abaisser la solubilité de l'acétate triple dans le milieu et il ne pourrait être même partiellement précipité sans nuire gravement au résultat du dosage.

Aussi la technique de Blanchetière ne donne-t-elle de résultats acceptables qu'autant que la concentration de la liqueur étudiée ne dépasse pas sensiblement la décinormalité.

Un excès de réactif ne présente pas le moindre inconvénient. Aussi dans une opération où l'on ne connaît pas la quantité approximative de sodium à précipiter peut-on sans crainte ajouter le volume de réactif qui correspond au maximum de sodium vraisemblable.

La précipitation peut se faire dans un vase quelconque. Je n'ai jamais observé la formation d'un précipité à la faveur de l'arrachement du sodium au verre du récipient, neuf ou vieux, dans lequel je manipulais le réactif. Il est bon de faire la précipitation dans un vase assez largement ouvert pour que le précipité, qui est très lourd, puisse sans difficulté être entraîné sur le filtre après les lavages par décantation.

Le réactif peut être versé dans la liqueur à traiter ou réciproquement sans observer de précautions spéciales. A moins de grandes dilutions, la précipitation s'amorce instantanément. On obtient un précipité plus grenu et peut-être aussi une séparation plus complète en agitant le liquide, une minute ou deux, pendaut que la précipitation se développe. On laisse ensuite le vase au repos, couvert d'un verre de montre pour prévenir l'évaporation et à l'abri de la lumière directe du soleil.

La précipitation est pratiquement totale au bout d'une demi-heure. En séparant le précipité à ce moment et en conservant le filtrat, on peut observer au bout d'une semaine un dépôt à peine perceptible et qui est pondéralement inappréciable.

Lavage et séparation du précipité. — L'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium ainsi précipité se prépare sous la forme d'une poudre cristalline très dense, assez grenue, un peu plus ténue que celle que l'on obtient en liqueur purement aqueuse. Il peut être filtré sans aucune précaution spéciale sur une membrane quelconque.

Par centrifugation, il se dépose sous la forme d'un culot compact, même aux faibles vitesses d'une petite centrifugeuse à maia ou à eau et permet une excellente décantation.

Comme il se prête à la détermination quantitative aussi bien gravimétriquement après dessiccation à l'étuve ou calcination modérée, que volumétriquement ou colorimétriquement après redissolution dans l'eau distillée, le mode de séparation du précipité sera conditionné en général par le traitement qu'on voudra lui faire subir ultérieurement.

Le mode de séparation qui me semble le plus pratique est la filtration sur creuset de Gooch en employant comme membrane une des rondelles que l'on peut découper ou perce-bouchons dans un filtre sans cendres plié en deux (*). La deuxième rondelle, par-

(*) La filtration sur creuset de Gooch avec une membrane de papier-filtre est un procédé qui convient admirablement toutes les fois que l'on veut peser la substance filtrée d'abord séchée à l'étuve puis calcinée ou incinérée. Il est difficile de faire ces 2 opérations avec l'amiante qui perd encore de l'eau après une longue dessiccation à 110°. Il est

faitement identique à la première, pourra servir de tare si l'on pèse le précipité séché à l'étuve (naturellement elle devra alors être elle-même humectée d'alcool et séchée dans les mêmes conditions). Si l'on veut peser le précipité calciné, on pourra opérer cette calcination en introduisant le creuset de Gooch dans un creuset plus grand et lui-même taré. Enfin si l'on veut dissoudre le précipité, il suffira de laver le creuset à l'eau distillée et la faible masse de la membrane filtrante rendra ce lavage particulièrement rapide et aisé.

Le lavage du précipité doit se faire par décantation, d'abord une fois avec le réactif hydroalcoolique ayant servi pour la précipitation puis 2 ou 3 fois avec de l'alcool à 95° (*). Si la liqueur traitée était peu complexe et assez diluée, si la décantation a été correcte et si la quantité de liquide qui imprègne le filtre est peu importante, le lavage par le réactif précipitant pourra être supprimé et on procédera immédiatement aux lavages à l'alcool (**).

Après ces lavages, on jette le précipité sur le filtre et on en fait descendre les dernières parcelles au moyen d'un agitateur ou mieux par un jet de pissette (alcool à 95°).

Par centrifugation même aux faibles vitesses de 1000 à 1200 tours, on obtient en 2 ou 3 minutes un culot compact et adhérant au fond du tube. La décantation s'opère aisément et il est avantageux de la compléter au moyen de la technique préconisée par Clark et Collip [36]. On renverse verticalement le tube sur une liasse de papier buvard et on le laisse s'égoutter pendant 2 minutes. La décantation ainsi réalisée est si parfaite qu'il suffit ensuite de laver

impossible de les faire en employant les creusets en verre poreux qui ne supportent pas les températures élevées.

La calcination du creuset de Gooch, préparé comme je le recommande ici, se fait sans aucun risque en introduisant le creuset perforé dans un creuset ordinaire, porcelaine ou platine, un peu plus grand et en chauffant d'une façon progressive. On peut atteindre impunément des températures très élevées et la rondelle de papier brûle aisément sans laisser de résidu.

J'emploie depuis plusieurs années cette technique que j'ai décrite déjà à propos d'un procédé de dosage du noir de carbone dans le caoutchouc [35] et elle m'a toujours donné d'excellents résultats.

(*) Il y a intérêt à ne pas prolonger sans nécessité les lavages à l'alcool. En effet la solubilité dans l'alcool à 95° de l'acétate triple n'est pas négligeable et elle provoquerait même des pertes appréciables si la dissolution ne s'opérait très lentement.

Il est bon de signaler que la solubilité du sel précipité est plus faible dans l'alcool à 95° que dans l'alcool absolu.

(**) On pourra observer la formation d'un louche sensible par mélange de l'alcool de lavage avec les eaux-mères de filtration. Ce louche correspond à la précipitation d'acétate triple dont la solubilité décroît à mesure que croît la concentration en alcool de la liqueur.

Il ne faudra pas s'émouvoir de la précipitation ainsi provoquée qui peut s'observer avec une intensité à peu près égale avec le réactif vierge.

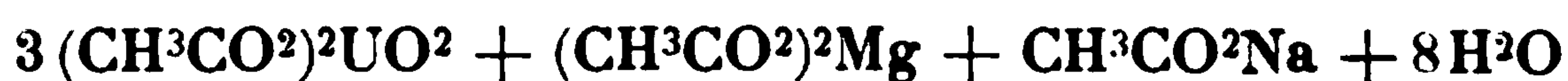
une seule fois à l'alcool à 95° (*), de centrifuger et de décanter de la même façon pour obtenir un précipité propre.

Dosage gravimétrique. — La pesée peut se faire, soit après dessiccation, soit après calcination.

Lorsque la filtration a été faite sur un creuset de Gooch préparé comme je l'ai dit, on peut faire successivement la pesée après dessiccation et après calcination. Les 2 chiffres obtenus peuvent servir efficacement dans certains cas de vérification réciproque.

La dessiccation est rapide puisque le précipité et le filtre sont imprégnés d'alcool. En 1/2 heure à 110°, elle est achevée, mais la durée du séjour à l'étuve peut être prolongée sans aucun inconvénient. La température de l'étuve elle aussi pourra varier dans de larges limites à condition de ne pas dépasser sensiblement 125 ou 130°, où la décomposition du sel peut être appréciable (**).

Dans les communications préliminaires [33] et [34], j'ai cru pouvoir attribuer au sel ainsi desséché la formule d'un acétate triple à 9 H^2O, influencé probablement dans l'interprétation de mes expériences par tous les travaux qui, depuis ceux de Rammelsberg [37], attribuent ce degré d'hydratation aux acétates triples d'uranyle. En réalité, les données analytiques que l'on trouvera plus loin concordent remarquablement avec la composition suivante :



$$3\,(CH^3CO^2)^2UO^2 + (CH^3CO^2)^2Mg + CH^3CO^2Na + 8\,H^2O$$

Si donc les recherches que je poursuis au sujet de ce corps et dont la discussion dépasserait le cadre de ce mémoire démontrent qu'il s'agit bien là d'un corps pur, l'acétate triple serait précipité en liqueur hydroalcoolique sous la forme d'un hydrate nouveau bien distinct de l'hexahydrate précipité en liqueur aqueuse et qui n'a pas encore été décrit.

Quoi qu'il en soit, 1 gr. de ce précipité correspond à 0gr,01500 de Na. Il peut être pesé sans précautions spéciales car il n'est pas sensiblement hygroscopique.

La calcination doit se faire dans la zone du rouge naissant et à son début en creuset ouvert. La première phase de cette calcination correspond en effet à la décomposition des acétates qui peut provoquer une réduction partielle du système d'uranates résiduel. La réoxydation s'opère ensuite aisément en présence de l'air et quelques minutes après le début du chauffage on peut couvrir le creuset.

Au bout d'un quart d'heure l'opération est achevée et le poids

(*) On peut agiter dans le tube étroit de la centrifugeuse en soufflant doucement dans un tube étiré en pointe longue et fine (pipette à pus) que l'on rince ensuite avec 2 gouttes d'alcool.

(**) Lorsque la température est assez élevée pour que le sel commence à perdre de son poids, c'est en vertu d'une véritable décomposition et non par simple déshydratation. La perte de poids est due au départ de l'acide acétique aussi bien qu'à celui de l'eau.

du résidu reste invariable au cours d'une calcination plus prolongée qui, si elle ne présente aucun danger, n'offre non plus aucun avantage.

Une calcination à température trop élevée provoque la décomposition des uranates avec formation de U^3O^8. On reconnaît cette désoxydation au noircissement plus ou moins profond de la masse. Elle se manifeste plus volontiers à l'air libre qu'en creuset ouvert.

Si on n'a pas dépassé le rouge sombre, le résidu de la calcination a l'aspect d'une masse friable d'apparence homogène, rouge brique à chaud et devenant jaune d'œuf par refroidissement. Il a pour composition $U^2O^7Mg + 1/2\ U^2O^7Na^2$ et n'est pas sensiblement hygroscopique.

1 gr. du résidu de la calcination correspond à $0^{gr},02474$ Na.

Dosage volumétrique. — Bien que plusieurs autres procédés de dosage volumétrique de l'uranium aient été proposés, le seul procédé que l'on ait appliqué au dosage du sodium est l'oxydimétric : par réduction de l'uranium hexavalent en uranium tétravalent puis réoxydation par une liqueur titrée de permanganate de potassium.

Nau [17] qui a publié le premier une technique de dosage volumétrique du sodium basée sur ce principe, emploie comme agent réducteur le zinc en milieu sulfurique. Ce mode de réduction de l'uranium, recommandé pour la première fois en 1867, par Belohoubeck [38], a été depuis critiqué par de nombreux auteurs qui ont montré que la réduction était généralement poussée au delà du terme U^{IV} (Pulman) [39].

De nombreux réducteurs ont été proposés : le zinc amalgamé, le magnésium, l'aluminium, le cadmium, l'amalgame de bismuth, etc.

L'aluminium donna de bons résultats à Kern [40] puis à G. Yander et K. Reeh [41] qui recommandèrent de l'utiliser en milieu très fortement sulfurique. Malheureusement l'aluminium est toujours impur, les échantillons commerciaux diffèrent souvent profondément les uns des autres et la valeur de l'aluminium utilisé comme réducteur peut varier avec les métaux qui l'accompagnent. Yander et Reeh préconisent l'emploi du métal qui constitue la pièce allemande de 50 pf.

J'ai expérimenté la réduction des sels d'uranyle par l'aluminium et j'ai obtenu de bons résultats. La réduction est rapide et elle ne se poursuit pas, dans les conditions où j'ai opéré, au delà du terme U^{IV}. Le grand inconvénient de l'aluminium employé comme agent réducteur, est de toujours contenir du fer qui, en se dissolvant, sous la forme ferreuse, exige pour son oxydation un excès de permanganate dont il faut tenir compte.

Mes essais ont porté sur 2 échantillons d'aluminium.

L'un d'eux provient d'une fabrication de laboratoire effectuée aux Etats-Unis d'après le procédé de Hoopes et a été mis à ma disposition par la Société « l'Aluminium Français » à qui je suis heureux d'adresser mes remerciements. Cet aluminium qu'il est impossible de se procurer dans le commerce contient 99,87 0/0 d'Al et

des traces de fer inférieures à 0,1 0/0 qui n'influencent pas sensiblement le résultat du dosage.

Le second est un échantillon de bon aluminium commercial à 99,64 0/0 d'Al et contenant environ 0,3 0/0 de Fe. Il est indispensable dans ce cas de tenir compte de la présence de fer ferreux dans la liqueur où se fait le titrage manganimétrique. On peut opérer de deux façons :

1) On peut doser la valeur en permanganate de l'Al employé et utiliser un poids bien déterminé de métal pour la réduction du sel d'uranyle. Il faudra dans ce cas s'astreindre à n'effectuer le titrage qu'au moment précis de la disparition complète de l'aluminium. Un peu trop tôt, la constante de correction serait incorrecte; un peu trop tard, il pourrait y avoir eu réoxydation par l'air de la liqueur réduite.

2) Je trouve préférable de faire, en même temps qu'une série de dosages, un essai-témoin où la même quantité d'Al sera attaquée par autant d'acide sulfurique à la même concentration que dans les autres essais. On peut alors arrêter l'opération lorsqu'on juge la réduction terminée sans s'inquiéter du métal qui n'a pas été attaqué. De plus on tient ainsi compte, grâce au témoin, de l'excès de permanganate nécessaire pour colorer la liqueur au point de rendre le virage perceptible (cette correction est fort importante en microanalyse).

On obtient de bons résultats en utilisant la technique suivante : le sel triple est desséché jusqu'à élimination complète de l'alcool dont il est imbibé et qui influencerait le titrage permanganique. Il est dissous dans l'eau distillée (cette dissolution est rapide et fort aisée) et transvasé quantitativement dans le vase où se fera la réduction. La liqueur est additionnée de 1/5 de son volume d'acide sulfurique concentré et de quelques copeaux d'Al. On la porte à l'ébullition. Le progrès de la réduction est marqué par le développement de la couleur verte des sels uraneux aux dépens de la couleur jaune des sels d'uranyle.

Au bout de 1/2 heure à 1 heure la réaction est achevée; on transvase rapidement, on rince deux fois le vase qui contient le reste de l'aluminium en évitant d'entraîner le métal dans la liqueur que l'on va réoxyder. On titre rapidement avec du permanganate décinormal.

1 cc. de MnO^4K (N/10) correspond à $11^{mgr},9$ U ou à $0^{mgr},383$ Na.

Tout récemment, Scagliarini et Patresi [42] ont proposé d'effectuer la réduction des sels d'uranyle par le cuivre en milieu sulfurique. Ce procédé a l'avantage, lorsqu'on dispose de cuivre électrolytique en lames ou en fils, de ne pas introduire de fer dans la liqueur et de permettre par conséquent une lecture directe sans correction.

L'acide sulfurique dilué n'attaquant pas le cuivre, même à l'ébullition, il n'y a pas de dégagement d'hydrogène et le cuivre ne se dissout que dans la mesure précise où il est oxydé aux dépens de l'uranium hexavalent. La faible quantité de sulfate de cuivre qui se forme ainsi ne colore pas sensiblement la liqueur et ne nuit pas à l'observation du virage.

La réduction de l'ion uranyle par le cuivre se fait sensiblement dans les mêmes conditions que la réduction par l'aluminium. Il paraît préférable cependant de n'aciduler qu'à 10 0/0.

La durée de réduction est toujours comprise entre 1/2 heure et 1 heure.

On peut faire correctement le titrage en s'abstenant de séparer la liqueur du cuivre non attaqué. Il faut alors laisser refroidir parfaitement (*) et effectuer le titrage proprement dit en aussi peu de temps que possible afin de rendre négligeable l'erreur due à une nouvelle réduction du sel d'uranyle qui s'amorce aussitôt que celui-ci réapparaît dans la liqueur.

Si l'on utilise la tournure de cuivre du commerce, il peut être nécessaire de tenir compte du fer qu'elle amène à titre d'impureté et qui se dissout sous forme ferreuse. Comme dans le cas de l'aluminium, on mènera parallèlement au dosage un essai témoin et on retranchera le volume de permanganate correspondant à ce témoin du résultat brut du titrage.

Dosage colorimétrique. — Caley et Foulk [30], exploitant la coloration propre de l'ion uranyle, comparent au colorimètre la solution du précipité dans un volume connu d'eau à une solution étalon de titre voisin.

Barrenscheen et Mlle Messirer [18], puis Poulsson [19] ajoutent à la solution de l'acétate triple une liqueur de ferrocyanure de potassium. Ils comparent au colorimètre la teinte brune développée ainsi à la teinte obtenue extemporanément avec une liqueur d'uranyle étalon.

Mlle Tissier et H. Bénard [43] ont étudié systématiquement cette méthode et ont constaté que :

1) L'intensité de la teinte obtenue dans des liqueurs contenant un excès variable d'acide acétique présente un maximum en forme de palier pour les concentrations en acide acétique comprise entre 0,01 et 5 0/0.

2) L'intensité de la teinte croît avec la concentration en ferrocyanure de potassium mais si cette concentration dépasse 2,5 0/0, le ferrocyanure d'urauyle menace de floculer.

3) Entre de larges limites l'intensité de la teinte obtenue est proportionnelle à la concentration en ions uranyle.

Mlle Tissier et H. Bénard basent sur ces observations la technique suivante, qui leur a donné d'excellents résultats : porter à 100 cc. le volume de la solution d'acétate triple correspondant à environ 1 mgr. Na. Sur 5 cc. de cette liqueur faire agir 5 cc. d'une solution à 1 0/0 de $FeCy^6K^4$, additionnée, au moment de l'emploi de 2 0/0 d'acide acétique cristallisable. Comparer la teinte brune obtenue avec celle qui se produit dans des conditions analogues avec une solution à 1 0/00 d'acétate triple.

Approximation des résultats. — Les techniques analytiques proposées ne paraissent pas présenter de causes d'erreurs systéma-

(*) Il n'y a aucun inconvénient à laisser la liqueur séjourner à froid avant d'effectuer le titrage. En présence de Cu, la réoxydation par l'air, si elle a lieu, est extrêmement lente.

tiques. La moyenne d'une série de résultats ne s'écarte du chiffre théorique que dans la mesure où l'approximation des prélèvements et des déterminations le laisse prévoir.

Les erreurs observées dans le dosage pondéral sont de l'ordre de 1 à 2 millièmes, dans le dosage volumétrique elles ne dépassent généralement pas 1 0/0. Enfin le dosage colorimétrique a donné entre les mains de Mlle Tissier et H. Bénard des résultats approchés à moins de 2 0/0.

Note sur la séparation du phosphore.

Sous l'influence du réactif urani-magnésien, l'acide phosphorique donne naissance à un précipité de phosphate d'uranyle. Le poids moléculaire de ce phosphate d'uranyle comparé à celui de l'acétate triple d'uranyle de magnésium et de sodium est si faible que l'on pourra se dispenser dans un dosage approximatif de séparer l'acide phosphorique s'il ne se trouve pas en proportion importante par rapport au sodium. En effet, 1 gr. d'ion phosphorique PO^{4---} donne naissance à 3gr,85 de PO^4HUO^2 alors que 1 gr. d'ion Na^+ donne naissance à 66gr,7 de $3(CH^3CO^2)^2UO^2 + (CH^3CO^2)^2Mg + CH^3CO^2Na + 8H^2O$. Comme je l'ai montré [44] la séparation peut ainsi être évitée en particulier dans les dosages cliniques de sodium du sérum sanguin.

Quoiqu'il en soit la séparation de l'acide phosphorique s'impose chaque fois que l'on veut faire un dosage parfaitement précis.

Blanchetière [10] recommande deux procédés.

Le premier consiste à ajouter à la liqueur rendue acétique une solution d'acétate d'uranyle (liqueur A de Blanchetière) et à laisser la floculation se produire à froid ce qui demande environ 1/4 heure. La liqueur filtrée sert directement au dosage du sodium. En raison des propriétés adsorbantes du phosphate d'uranyle les résultats des dosages sont moins satisfaisants après cette séparation que lorsqu'ils sont faits sur une liqueur dépourvue d'acide phosphorique.

Aussi ce mode de séparation n'est-il pas à recommander pour le dosage de petites quantités de sodium inférieures à 1 mgr.

Le deuxième procédé recommandé déjà par Fiske [45] donne d'assez bons résultats. Il consiste à neutraliser par l'ammoniaque, à ajouter du chlorure d'ammonium, à agiter la liqueur avec un peu de carbonate de magnésium puis à filtrer. L'acide phosphorique est éliminé ainsi à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Grabar [16] propose d'éliminer le phosphore à l'état de phosphate ferrique suivant une technique étudiée déjà par Gérard [46] et qui a été l'objet d'une application au dosage du calcium sanguin par Hirth [47]. Cette technique consiste à traiter la liqueur par un excès de chlorure ferrique + une goutte d'eau de brome pour peroxyder le fer s'il y a lieu. En alcalinisant et en chauffant un peu il se forme un précipité de phosphate ferrique comprenant tout l'excès du fer à l'état d'hydrate. Après filtration, il est bon de

s'assurer que tout le phosphore a été séparé en vérifiant qu'il ne se forme aucun trouble par addition d'une solution d'acétate d'uranyle (liqueur A de Blanchetière).

L'application microanalytique de cette technique a donné à Grabar d'excellents résultats.

Lorsqu'on termine le dosage volumétriquement ou colorimétriquement on peut ajouter directement le réactif urani-magnésien. Au cours de la reprise par l'eau du précipité desséché, seul l'acétate triple se dissout et par filtration on le sépare quantitativement du phosphate d'uranyle.

La séparation de l'acide phosphorique effectuée ainsi après la précipitation au lieu d'être effectuée avant est justifiée par l'intérêt qu'il y a de ne pas diluer la liqueur sodique avant d'y ajouter le réactif urani-magnésien.

La séparation de l'acide arsénique se fera éventuellement d'après des méthodes identiques à celles qui sont indiquées pour la séparations de l'acide phosphorique.

Note sur la récupération de l'acétate d'uranyle.

Les sels d'uranyle sont assez coûteux et il y a intérêt à récupérer l'uranium des précipités recueillis ainsi que des liqueurs mères lorsqu'elles contiennent peu de métaux lourds.

Les liqueurs réunies sont traitées à l'ébullition par AmCl et un excès d'ammoniaque. Le précipité volumineux d'uranate d'ammonium est essoré, lavé et séché. Il est ensuite calciné vers 300°.

Le résidu est traité d'après la méthode de Courtois pour la préparation de l'acétate d'uranyle [48].

100 gr. du résidu délayés dans 6 à 700 cc. d'eau sont portés au bain-marie. Lorsque la température atteint 80° environ, on ajoute 50 cc. d'acide acétique. Quand tout l'oxyde est dissous on lait réduire le volume de la liqueur jusqu'à 2 ou 300 cc. on laisse refroidir et cristalliser à la température du laboratoire.

Le sel ainsi préparé a pour formule $(CH^3CO^2)^2UO^2 + 2H^2O$.

Documents analytiques.

Le précipité est octohydraté. — La calcination du précipité obtenu en liqueur hydroalcoolique donne les résultats suivants :

TABLEAU II.

Sel desséché en mgr.	Sel calciné en mgr.	Rapport 0/0
766,7	464,0	60,52
766,8	464,5	60,58
748,5	453,3	60,50
765,0	462,8	60,48

Voici les rapports correspondant à quelques degrés d'hydratation :

Sel à 7 H^2O	61,36 0/0
— 8 H^2O	60,65
— 9 H^2O	59,94

On voit que la concordance avec la formule $3(CH^3CO^2)^2UO^2 + (CH^3CO^2)^2Mg + CH^3CO^2Na + 8H^2O$ est excellente.

Le dosage de l'uranium a donné les résultats suivants :

417^{mgr},4 ⟶	228^{mgr},7 U^3O^8, soit	54,80 0/0
718^{mgr},0 ⟶	394^{mgr},2 U^3O^8, soit	54,90

Le rapport théorique est $\frac{842,4}{1533} = 54,95$ 0/0

Le dosage de l'acide acétique a donné le résultat suivant : en partant de 433^{mgr},2 de précipité, on a employé 25^{cc},15 NaOH $n/10$ (théorie : 25^{cc},4).

Dosage gravimétrique après dessiccation. — Voici quelques résultats obtenues avec une liqueur de NaCl $n/10$.

TABLEAU III.

1 gr. de précipité ⟶ 15^{mgr},00 Na.

Vol. NaCl $n/10$ en cc.	Vol. réactif en cc.	Poids ppté en mgr.	Na trouvé en mgr.	Na calculé en mgr.	Erreur 0/0
5	30	767,3	11,51	11,50	+ 0,1
5	40	766	11,49	11,50	— 0,1
5	50	766,4	11,50	11,50	0
2	12	307,4	4,608	4,60	+ 0,2
2	16	306,4	4,596	4,60	— 0,1
2	20	306,9	4,604	4,60	+ 0,1
1	6	153,4	2,301	2,30	0
1	8	153,3	2,300	2,30	0
1	10	153,6	2,304	2,30	+ 0,2

Les expériences suivantes démontrent qu'il est indispensable d'utiliser au moins 2^{cc},5 de réactif par mgr. de sodium,

TABLEAU IV.

Vol. NaCl n/10 en cc.	Vol. réactif en cc.	Poids ppté en mgr.	Na trouvé en mgr.	Na calculé en mgr.	Erreur 0/0
5	30	766,7	11,50	11,50	0
6	30	898,3	13,47	13,80	— 2,4
7	30	995,7	14,93	16,10	— 7,3
8	30	994,9	14,92	18,40	— 18,9

Les expériences suivantes démontrent qu'il est indispensable d'utiliser au moins 2cc,5 de réactif par cc. de solution à traiter.

TABLEAU V.

Vol. NaCl n/10 en cc.	Vol. H^2O en cc.	Vol. réactif en cc.	Poids ppté en mgr.	Na trouvé en mgr.	Na calculé en mgr.	Erreur 0/0
5	2	40	766,2	11,49	11,50	— 0,1
5	5	40	766,9	11,51	11,50	+ 0,1
5	10	40	765,9	11,49	11,50	— 0,1
5	20	40	751,4	11,27	11,50	— 2,0

Dosage gravimétrique après calcination.

TABLEAU VI.

1 gr. de résidu —> 24mgr,74 Na.

Vol. NaCl n/10 en cc.	Vol. réactif en cc.	Pds du résidu en mgr.	Na trouvé en mgr.	Na calculé en mgr.	Erreur 0/0
5	30	464,0	11,48	11,50	— 0,2
5	40	464,5	11,49	11,50	— 0,1
5	50	464,3	11,49	11,50	— 0,1
2	12	185,5	4,589	4,60	— 0,1
2	16	185,9	4,599	4,60	0
2	20	185,7	4,594	4,60	— 0,1
1	6	93,1	2,303	2,30	+ 0,1
1	8	92,8	2,296	2,30	— 0,2
1	10	92,7	2,293	2,30	— 0,3

Dosage volumétrique. — Le précipité redissous est porté à un volume de 60 à 100 cc.. Après avoir ajouté le cinquième du volume de la liqueur de SO^4H^2 concentré et quelques copeaux d'Al ou un dixième de SO^4H^2 et une lame de Cu, on laisse la réduction se poursuivre à l'ébullition pendant 1 heure.

TABLEAU VII.

1 cc. MnO^4K $n/10$ → $0^{mgr},383$ Na.

	Vol. NaCl en cc.	Vol. MnO^4 $n/10$ en cc.	Na trouvé en mgr.	Na calculé en mgr.	Erreur 0/0
Al pur......	5	30,00	11,49	11,50	— 0,1
	2	12,05	4,65	4,60	+ 1,1
	1	5,90	2,26	2,30	— 1,7
Al ord......	5	29,85	11,43	11,50	— 0,6
	2	11,95	4,58	4,60	— 0,4
	1	6,09	2,33	2,30	+ 1,3
Cu pur.....	5	30,20	11,56	11,50	+ 0,5
	2	12,00	4,60	4,60	0
	1	5,95	2,28	2,30	— 0,9

CONCLUSIONS.

Le dosage du sodium par précipitation d'un acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium est en principe un excellent procédé analytique, d'une extrême souplesse.

Sous sa forme originale (Blanchetière, 1923) il comportait deux importantes causes d'erreurs : l'une par excès est due au coefficient analytique incorrect correspondant à un sel anhydre alors que le sel desséché à 110° conserve ses 6 molécules d'eau de cristallisation; l'autre par défaut est due à la séparation prématurée du précipité : le sodium ne précipite pas intégralement dans le temps prescrit. Les résultats approchés habituellement obtenus par application de la technique de M. Blanchetière résultent de la compensation grossière qui s'établit fortuitement entre ces deux erreurs de signes contraires.

La technique décrite dans ce mémoire et qui a déjà fait l'objet d'une communication à la Société chimique (mars 1928) ne paraît pas présenter de cause d'erreur systématique. La moyenne de plusieurs résultats ne s'écarte guère du chiffre théorique que dans la mesure où l'approximation des prélèvements et des pesées le laisse prévoir.

Elle repose sur l'emploi d'un réactif hydroalcoolique riche en acétates d'uranyle et de magnésium. La précipitation provoquée

par l'emploi de ce réactif est totale en l'espace de 30 minutes. Le complexe formé présente la composition d'un octohydrate bien distinct de l'hexahydrate précipité en liqueur aqueuse.

Le précipité obtenu dans ces conditions est cristallin, dense, grenu. Il se décante admirablement et se filtre sans difficultés spéciales sur les diaphragmes les plus grossiers comme les plus serrés. Il peut être séparé aisément par n'importe quel mode de centrifugation ou de filtration. Il ne présente pas de propriétés adsorbantes sensibles et son lavage au réactif précipitant puis à l'alcool à 95° est rapide et efficace. Il sèche en quelques minutes et son poids reste constant dans un intervalle de température extrêmement étendu.

L'importance de ce précipité peut être appréciée commodément et avec précision par les procédés les plus divers : pondéralement après dessiccation ou après calcination, volumétriquement par Al ou Cu en milieu sulfurique puis titrage permanganique, colorimétriquement en exploitant soit la coloration propre de l'ion uranyle soit la coloration plus intense du ferrocyanure d'uranyle.

Les techniques décrites sont d'une extrême souplesse et ne comportent aucune prescription rigoureuse. La concentration et la composition de la liqueur à analyser peuvent être à peu près quelconques. A l'exception de l'ion phosphorique, les anions et les cations courants ne nuisent pas, à moins d'atteindre de fortes concentrations, à la perfection du dosage. Le volume de réactif, les temps de précipitation, de dessiccation et de calcination au dessus d'un minimum prescrit peuvent être quelconques et n'influencent pas le résultat final.

Enfin la masse du complexe séparé étant 66,7 fois plus grande que celle du Na mis en œuvre, cette particularité extrêmement avantageuse en tout état de cause rend particulièrement séduisante et aisée l'application microanalytique du procédé décrit.

Les résultats obtenus accusent une approximation de l'ordre de 1 à 2 millièmes ponr les dosages gravimétriques, de l'ordre du centième pour les dosages volumétriques.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Streng, *Chem. Centr. Bl.*, 1886, p. 488.
2. A. Streng, *Zeitsch. Anal. Chem.*, 1884, p. 185.
3. E. M. Chamot et H. A. Bedient, *Mikrochem.*, 1928, t. **6**, p. 13-21.
4. W. P. Malitzky et W. A. Tubakajew, *Mikrochem*, 1929, t. **1** (2), p. 334-336.
5. I. M. Kolthoff, *Abstr.* (II), 1924, t. **50**, p. 510.
6. I. M. Kolthoff, *Zeit. Anal. Chem.*, 1927, t. **70**, p. 397-400.
7. E. C. Caley, *Am. Chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1965-1969.
8. R. Erb, *Zeitsch. f. Krystall.*, 1891, t. **19**, p. 284.
9. S. Miholic, *Izvjeska o Raspravama Matematicko-Prirodoslovnoga Razreda*, 1920, p. 16-23, *in Cent.*, 1921, p. 683.
10. A. Blanchetière, *Ball. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 807.
11. Kling et Lassieur, *Chim. et Ind.*, 1924, t. **12**, p. 1012.

12. Barthe et Dufilho, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1470.
13. Fontès et Thivolle, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1928, t. **10**, p. 495-501.
14. Laudat, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1928, t. **10**, p. 757-769.
15. Wbiland, *Chem. Abstr.*, 1928, t. **22**, p. 3600.
16. P. Grabar, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1929, t. **11**, p. 58-65.
17. A. Nau, *Bull. Soc. Pharm, Bord.*, 1927, t. **65**, p. 67-76.
18. H. K. Barrenscheen et L. Messiner, *Biochem. Zeitsch.*, 1927, t. **189**, p. 308-313.
19. L. T. Poulsson, *Biochem. Zeitsch.*, 1928, t. **193**, p. 423-425.
20. Perietzeanu, *Bull. Soc. chim. Roumaine*, 1927, t. **9**, p. 17-19.
21. E. Crepaz, *Ann. chim. applic.*, 1926, t. **16**, p. 219.
22. L. Lematte, G. Boinot et E. Kahane, *Journ. Pharm. et Ch.*, 1927, t. **5** (8), p. 325 et 361.
23. L. Lematte, G. Boinot et E. Kahane, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1928, t. **10**, p. 553-568.
24. E. Kahane, Séance du 23 décembre 1927, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **43**, p. 136.
25. R. Erb, *N. Jahrb. f. Min. Beil-B*[d], 1889, t. **6**, p. 121.
26. G. Wyrouboff, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 1901, t. **24**, p. 93.
27. H. H. Barber et I. M. Kolthoff, *Am. chem. Soc.*, 1928, t. **50**, p. 1625-1631.
28. H. H. Barber et I. M. Kolthoff, *Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 3233-3238.
29. L. Bonneau, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 800.
30. E. R. Caley et C. W. Foulk, *Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1661-1674.
31. E. Kahane, Séance du 17 janvier 1928, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1928, t. **10**, p. 250.
32. O. Hönigschmid et W. E. Schilz, *Abstr.*, 1928, t. **22**, p. 2298.
33. E. Kahane, Séance du 9 mars 1928, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 425.
34. L. Lematte, G. Boinot, E. Kahane, Séance du 20 mars 1928, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1928, t. **10**, p. 622.
35. E. Kahane, *Caoutchouc et Gutta-Percha*, 1926, t. **23**, p. 13331.
36. Clark et Collip, *Journ. of Biol. Chem.*, 1925, t. **63**, p. 461.
37. C. Rammelsberg, *Ausz. z. Kryst*, t. **11**, p. 629.
38. Belohoubeck, *Zeitschr. anal. Chem.*, 1867, t. **6**, p. 120.
39. O. S. Pulman, *Zeit. anorg. Chem.*, 1903, t. **37**, p. 113-124.
40. Kern, *Am. chem. Soc.*, 1901, t. **23**, p. 685-726.
41. G. Yander et K. Reeh *Zeit. f. anal. Chem.*, 1923, t. **63**, p. 452.
42. G. Scagliarini et P. Patresi, *Ann. chim. applic.*, 1929 t. **19**, p. 85-90.
43. M. Tissier et H. Bénard, *C. R. Soc. Biol.*, 1928, t. **99**, p. 1144.
44. E. Kahane, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1828, t. **10**, p. 1131.
45. C. H. Fiske, *Journ. biol. chem.*, 1921, t. **47**, p. 59-68.
46. P. Gérard, *Thèse Sc.*, Paris, 1912.
47. A. Hirth, *C. R. Soc. Biol.*, 1923, t. **88**, p. 460.
48. G. Courtois, *Etude sur les sels organiques uruniques*, *Th. Doct. Pharm.*, p. 32, Paris, 1914.

N° 45. — Dosage volumétrique du cobalt. Application aux aciers spéciaux; par M. L. MALAPRADE.

(20.2.1930.)

On ne trouve actuellement dans les traités d'analyse quantitative les plus répandus aucune méthode de dosage volumétrique du cobalt: Job en a cependant décrite une il y a vingt-neuf ans (1), et qui semble d'autant plus intéressante que, d'après son auteur, elle permettrait de doser le cobalt en présence du nickel et du fer. Voici le principe de cette méthode :

Une solution d'un sel cobalteux, additionnée de bicarbonate de soude et d'eau oxygénée, devient verte, par suite de la formation d'un complexe carbonatocobaltique, de formule d'ailleurs inconnue; l'excès d'eau oxygénée étant détruit très rapidement, même à froid, par catalyse, le seul oxydant présent dans la solution est finalement le complexe cobaltique; Job le réduisait alors par un excès d'une solution de pyrophosphate ferreux (sel de Mohr additionné de pyrophosphate de soude), et titrait l'excès de sel ferreux avec du permanganate de potasse ou de l'iode.

Plus tard, Copaux (2), au cours d'un travail sur le nickel et le cobalt, opéra différemment en titrant iodométriquement le sel cobaltique formé.

Dans son mémoire, Job écrit textuellement (3) : « Il est d'ailleurs important de remarquer que ce procédé s'applique non seulement au cobalt pur, mais encore au cobalt mélangé de nickel et de fer. En effet, le nickel ne s'oxyde pas dans ces conditions, et le sel ferrique formé passera inaperçu dans les analyses, puisqu'il n'est pas réduit par le pyrophosphate ferreux ».

Job n'appuie malheureusement ces conclusions d'aucune vérification expérimentale; nous établirons plus loin qu'elles ne sont exactes que si les proportions de nickel ou de fer, par rapport au cobalt, sont inférieures à une certaine limite.

Nous avons modifié le mode opératoire de Job, d'abord en supprimant le pyrophosphate ferreux comme réducteur, puis en oxydant le sel cobalteux, non pas en milieu bicarbonaté, mais en milieu alcalin, sodique ou potassique, toujours par l'eau oxygénée; le cobalt passe alors à l'état de Co^2O^3 plus ou moins hydraté, précipité noir, que l'on traite par la suite de la même façon que le complexe carbonatocobaltique.

Nous verrons que dans certains cas, il n'est pas indifférent d'opérer en milieu bicarbonaté ou en milieu alcalin.

Nous avons ainsi obtenu une méthode très rapide et exacte aux

(1) Job, *Ann. de Ch. et de Ph.* [7], 1900, t. 20, p. 205.
(2) Copaux, *Ann. de Ch. et de Ph.* [8], 1905, t. 6, p. 508.
(3) Job, *loc. cit.*, p. 221.

erreurs courantes près inhérentes à la volumétrie, de dosage du cobalt dans une solution d'un sel de cobalt pur.

Nous avons ensuite fixé les conditions d'application de cette méthode quand à côté du cobalt se trouve un des éléments suivants : fer, chrome, manganèse, nickel, aluminium, zinc.

Enfin, nous l'avons appliquée à l'analyse des aciers au chrome et au cobalt.

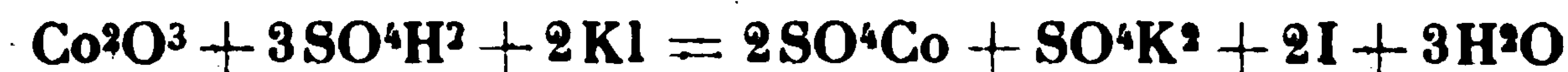
I. — *Dosage du cobalt dans une solution d'un sel de cobalt pur.*

Nous avons employé au cours de cette étude des solutions de sulfate ou de nitrate cobalteux « purs Merck », exempts de nickel, et dont nous avons déterminé la teneur en cobalt par pesée sous forme de SO^4Co.

Pour y doser le cobalt par oxydation en milieu alcalin, à une prise convenable de la solution diluée à 100 cc. et amenée à neutralité, on ajoute un mélange (1) de 20 à 30 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes, et de 3 à 4 grammes de potasse ou de soude caustique dissous dans le minimum d'eau (4), l'hydrate cobaltique précipite, et l'excès d'eau oxygénée se décompose en produisant une effervescence assez vive ; on porte le liquide à ébullition pour assurer le départ des dernières traces d'eau oxygénée (par suite de l'action catalytique de l'hydrate cobaltique, deux minutes d'ébullition suffisent), puis on laisse le liquide revenir à la température ordinaire : il est commode dans ce but d'employer comme récipient un erlenmeyer en pyrex, qu'on pourra refroidir rapidement sous le jet d'eau d'un robinet.

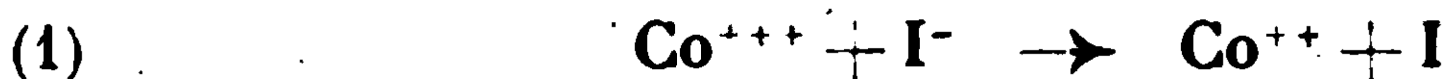
On dissout ensuite 4 à 5 grammes d'iodure de potassium pur dans le liquide, puis on acidifie franchement avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, après avoir vérifié que l'acide employé n'est pas déjà lui-même oxydant vis-à-vis de l'iodure de potassium, ce qui arrive parfois (KI ou acide impurs).

Il y a alors oxydation de HI par le sel cobaltique suivant :



$$Co^2O^3 + 3SO^4H^2 + 2KI = 2SO^4Co + SO^4K^2 + 2I + 3H^2O$$

ou mieux :



$$(1) \qquad Co^{+++} + I^- \rightarrow Co^{++} + I$$

Quand tout le Co^2O^3 est réduit, c'est-à-dire quand la solution est parfaitement limpide, on titre l'iode libéré avec une liqueur étalonnée d'hyposulfite, en présence d'amidon soluble ; le virage du

(4) Il est nécessaire que les réactifs soient mélangés, si avec l'oxyde de cobalt précipite un autre oxyde, comme $Fe(OH)^3$; dans le cas d'une solution cobalteuse pure, le mélange préalable des réactifs n'est pas indispensable; mais quand on introduit les réactifs séparément, *il faut toujours introduire en premier l'eau oxygénée.*

bleu à la coloration rose pure des sels cobalteux est très net; la quantité de cobalt cherchée est donnée par :



(2) $1 S^2O^3Na^2 \rightarrow 1 I \rightarrow 1 Co$

La redissolution de Co^2O^3 en milieu acide, en présence de HI, est plus ou moins rapide suivant la température, il y aura avantage à opérer vers 40 à 50°, l'oxydation de HI par l'air à cette température est pratiquement négligeable dans les conditions de l'opération.

D'autre part, quand la quantité de cobalt n'est pas trop grande, on peut très bien faire le titrage sans empois d'amidon, le passage de la teinte due au mélange $I + Co^{++}$, à la teinte des ions Co^{++} seuls donnant un virage quasiment aussi net.

On peut effectuer ainsi un dosage du cobalt en quelques minutes.

Résultats expérimentaux. — Nous désignons dans le tableau ci-dessous par :

T, le titre de la solution de SO^4Co, ou de $(NO^3)^2Co$.

T', le titre de la solution de $S^2O^3Na^2$,

V, le volume de la solution cobalteuse employé dans un essai.

v_c, le volume de la solution d'hyposulfite théoriquement nécessaire pour le titrage d'après l'équation (2).

v_t, le volume trouvé expérimentalement.

V, v_c, et v_t, de même que tous les volumes indiqués dans les tableaux de ce mémoire, sont exprimés en cc. :

T	T'	V	v_c	v_t
0,0366 M	0,198 M	50	9,25	9,30
»	»	100	18,50	18,50
»	»	150	27,75	27,80
0,0645 M	0,099 M	40	26,1	26,1
»	»	40	»	26,2
0,0328 M	0,197 M	40	6,7	6,7
»	»	60	10,0	10,0
»	»	80	13,4	13,3
»	»	150	25,0	25,0
»	»	200	33,4	33,4

La concordance entre les chiffres trouvés et calculés est très bonne.

Il en est de même quand on remplace l'oxydation en milieu alcalin par l'oxydation en milieu bicarbonaté (5) et à froid, indiquée par Job. A l'essai, on ajoute un excès de CO^3NaH solide, puis de l'eau oxygénée en quantité suffisante; la solution passe du rose au vert, et l'excès d'eau oxygénée est détruit même à froid, en quelques minutes. On ajoute alors 4 à 5 gr. de KI, puis on acidifie avec précaution, afin d'éviter les pertes par projection causées par le dégagement de CO^2. Les résultats ainsi obtenus sont aussi bons.

Il est nécessaire dans les deux cas, oxydation alcaline et oxydation en milieu bicarbonaté, d'*ajouter le réducteur avant d'acidifier*, car les sels cobaltiques sont très instables et se décomposent rapidement.

Influence de l'anion. — Les essais précédents ont été faits sur du sulfate et du nitrate de cobalt; on peut aussi effectuer ce dosage sur des solutions chlorhydriques, mais il faut alors bien neutraliser la solution avant d'y introduire l'eau oxygénée, afin d'éviter la formation de chlore libre, qui donnerait ensuite en milieu alcalin ClOK ou ClO^3K, corps qui en milieu acide donnent aussi de l'iode avec HI. D'ailleurs, dans l'analyse des aciers, où l'on ne peut neutraliser plus loin que $p_H = 4$ (précipitation de $Fe(OH)^3$), nous éviterons toujours la présence de chlorures.

Nous insistons sur le fait que ce dosage nécessite l'absence rigoureuse de tout corps capable de donner en milieu alcalin un *complexe* cobaltique qui ne pourrait pas être ensuite intégralement réduit par HI; en particulier, *ce dosage est impossible en présence de sels ammoniacaux;* en milieu bicarbonaté comme en milieu alcalin, on obtient alors des résultats trop faibles.

Enfin, des essais systématiques nous ont montré que la quantité d'eau oxygénée à employer devait être au moins environ dix fois supérieure à la quantité théorique, ceci est dû à sa décomposition très rapide par l'oxyde cobaltique.

II. — *Dosage du cobalt en présence du fer.*

Les sels ferriques oxydant l'acide iodhydrique, on ne peut appliquer la méthode précédente au dosage du cobalt en présence du fer qu'en remplaçant l'acide iodhydrique par un réducteur n'agissant pas sur les sels ferriques; nous avons employé le sulfate ferreux.

Nous allons d'abord justifier l'emploi du sulfate ferreux dans le cas du cobalt seul (6) :

(5) Nous désignerons toujours ainsi un milieu *primitivement acide*, neutralisé à froid par un excès de CO^3NaH.

(6) Job employait le pyrophosphate ferreux, mais c'était afin de titrer le complexe carbonatocobaltique dans le milieu même où il s'était formé.

Quand, à l'oxyde cobaltique en présence de soude ou de potasse, nous ajoutons un volume connu d'une solution de sulfate ferreux suffisamment acidifiée par SO^4H^2, il y a d'abord neutralisation, puis redissolution de l'oxyde cobaltique, et réduction du sel cobaltique par le sel ferreux suivant :



$$Co^{+++} + Fe^{++} \rightarrow Co^{++} + Fe^{+++}$$

On peut ensuite titrer l'excès de sel ferreux par une solution de $KMnO^4$. Ayant titré auparavant le même volume de la solution de sulfate ferreux par la même solution de permanganate, on aura par différence la quantité de sulfate ferreux oxydée par le sel cobaltique, d'où la quantité de cobalt elle-même. Il suffit donc de connaître le titre de la solution permanganique, qu'il sera commode de donner directement en mmgr. de Co par cc. :

1 $KMnO^4$ oxyde .... $5 Fe^{++}$
1 Co^{+++} oxyde .... $1 Fe^{++}$

donc : $$1\, KMnO^4 \rightarrow 5\, Co$$

La solution de sulfate ferreux peut être préparée soit avec du SO^4Fe pur, soit avec du sel de Mohr ; elle doit être franchement acidifiée par SO^4H^2 (environ 25 0/0 en poids). Son titre, et celui de la solution permanganique, doivent être réglés d'après la quantité de cobalt à doser, de façon à pouvoir manipuler des volumes et obtenir des lectures ordinairement acceptés en volumétrie.

On sera d'autant plus sûr d'un dosage qu'on aura employé un plus grand excès de réducteur.

Le cobalt ayant été amené comme précédemment à l'état d'oxyde cobaltique par H^2O^2 et NaOH dans un erlenmeyer, on munit ce dernier d'un bouchon à deux trous ; un des trous est traversé par un tube de verre *ne plongeant pas dans le liquide*, et par lequel on fait arriver un courant de CO^2; l'autre trou est libre. Quand tout l'air est chassé, on verse avec une pipette jaugée qu'on passe à travers le trou libre, et aussi rapidement que possible, le volume voulu de la solution de sulfate ferreux; il y a intérêt à opérer à chaud, surtout quand l'hydrate ferrique est présent, afin d'activer la redissolution des oxydes.

Quand la liqueur est limpide, on arrête le courant de CO^2, bouche hermétiquement l'erlenmeyer, le refroidit, puis titre l'excès de sel ferreux par la solution de permanganate. Il faut une certaine habitude pour reconnaître le virage, *car la teinte rose de $KMnO^4$ en excès ne persiste pas*, elle disparaît assez rapidement par suite d'une réaction, catalysée par la présence du cobalt, de MnO^{4-} sur Mn^{++} donnant des ions manganiques Mn^{+++}.

Le virage n'est évidemment perceptible que si le cobalt est en

quantité suffisamment faible pour que la teinte rose des ions Co^{++} ne gêne pas (7).

Employée avec une solution de SO^4Co, cette méthode a donné les résultats suivants :

I. Solution de SO^4Co ... 1 cc. → 3mgr,80 de Co
Solution de $KMnO^4$ .. 1 cc. → 5mgr,27 de Co

On ajoute à chaque essai, pour la réduction, 40 cc. de la solution de SO^4Fe (40 cc. de SO^4Fe → 25cc,9 de $KMnO^4$). V, dans tous les tableaux qui suivent, indique le volume de la solution de permanganate nécessaire pour oxyder le sulfate ferreux en excès :

Poids de Co introduit en mgr........	38	76	95
V..............................	18,7	11,6	7,9
25,9-V..........................	7,2	14,8	18,0
Poids de Co trouvé en mgr.........	37,9	75,2	94,8

II. Solution de SO^4Co... 1 cc. → 3mgr,85 de Co
Solution de $KMnO^4$.. 1 cc. → 5mgr,27 de Co

On ajoute à chaque essai 50 cc. de SO^4Fe.

50 cc. de SO^4Fe → 48cc,8 de $KMnO^4$

Poids de Co introduit en mgr..........	38,4	76,8
V...............................	41,5	34,2
48,8-V..........................	7,3	14,6
Poids de Co trouvé en mgr............	38,5	76,9

Passons au mélange de cobalt et de fer. Le mode opératoire est exactement celui qui vient d'être décrit pour le dosage du cobalt

(7) On peut d'ailleurs, quand la coloration rose est trop forte, employer l'artifice suivant : On ajoute, un peu avant la fin du dosage, peu à peu une solution de SO^4Ni ou de $(NO^3)^2Ni$, jusqu'à ce que la solution devienne *à peu près incolore*. On peut alors terminer le dosage ; le virage dû au $KMnO^4$ sera net.

seul avec SO^4Fe comme réducteur :

Solution de SO^4Co ..... 1 cc. → $3^{mgr},80$ de Co
Solution de $(SO^4)^3Fe^2$... 1 cc. → $3^{mgr},22$ de Fe

On ajoute à chaque essai 50 cc. d'une solution de SO^4Fe.

50 cc. de SO^4Fe → $48^{cc},8$ de MnO^4K
Solution de $KMnO^4$... 1 cc. → $5^{mm},27$ de Co

Poids de Co introduit en mgr.	Poids de Fer en mgr.	V	48,8-V	Poids de Co trouvé en mgr.
38	32	41,5	7,3	38,5
»	32	41,5	7,3	38,5
»	161	41,7	7,1	37,4
»	161	47,7	7,1	37,4
»	322	41,8	7,0	36,9
»	644	42,1	6,7	35,3
»	644	42,1	6,7	35,3

Conclusion. — La méthode ne donne des chiffres acceptables que quand le poids de fer présent est au plus égal à quatre fois celui du cobalt. Les résultats trop faibles trouvés pour de plus grandes quantités de fer tiennent probablement à un enrobement de l'hydrate cobalteux par l'hydrate ferrique.

Nous avons également essayé la même méthode après oxydation du mélange fer + cobalt, d'après Job, à froid, et en milieu bicarbonaté, en introduisant *d'abord l'eau oxygénée*, puis le bicarbonate. On laisse reposer une demi-heure, puis on ajoute la solution de $SO^4Fe + SO^4H^2$, toujours à froid, en évitant autant que possible les projections dues au dégagement de CO^2 :

I. Solution de SO^4Co.... 1 cc. → $3^{mgr},84$ de Co
Solution de $(SO^4)^3Fe^2$. 1 cc. → $3^{mgr},40$ de Fe
$KMnO^4$.............. 1 cc. → $5^{mgr},27$ de Co

Pour la réduction, on ajoute à chaque essai 40 cc. d'une solution de SO^4Fe. 40 cc. de SO^4Fe → $10^{cc},5$ de $KMnO^4$

Poids de Co introduit en mgr.	Poids de fer en mgr.	V en cc.	10,5–V en cc.	Poids de Co trouvé en mgr.
38,4	0	3,2	7,3	38,5
38,4	17	3,3	7,2	37,9
38,4	34	3,3	7,2	37,9
38,4	51	3,2	7,3	38,5

Dans la série suivante, les solutions sont les mêmes; à chaque essai, on n'ajoute que 25 cc. de SO^4Fe, qui correspondent à $6^{cc},55$ de $KMnO^4$:

Poids de Co introduit en mgr.	Poids de Fer en mgr.	V en cc.	10,5–V en cc.	Poids de Co trouvé en mgr.
19,2	34	2,9	3,65	19,2
19,2	68	2,9	3,65	19,2
19,2	136	3,0	3,55	18,7

Et on trouve des chiffres encore plus faibles pour de plus fortes proportions de fer. Ici encore, la méthode n'est acceptable que quand la proportion du fer au cobalt n'est pas trop forte.

Nous avons alors essayé d'oxyder le cobalt en milieu bicarbonaté sans précipiter l'hydrate ferrique, afin d'éviter l'enrobement de l'hydrate cobalteux; nous avons pour cela ajouté à la solution, avant l'introduction du bicarbonate, quelques grammes de $P^2O^7Na^4$. Ce sel forme avec les sels ferriques un complexe soluble qui n'est détruit ni par l'ammoniaque, ni par le carbonate ou le bicarbonate de soude, mais l'est par les alcalis caustiques. Malheureusement, $P^2O^7Na^4$ donne également un complexe avec les sels cobalteux, et nous avons constaté que la transformation de ce complexe en sel carbonatocobaltique *n'est jamais totale*, car elle ne se fait que lentement, et l'eau oxygénée est détruite par le peu de complexe carbonatocobaltique formé dès le début, avant que tout le pyrophostate cobalteux soit oxydé.

Nous avons, dans la méthode précédente, essayé de remplacer le sulfate ferreux par un réducteur inaltérable à l'air, l'acide oxalique. Nons avons toujours obtenu des résultats trop faibles. Une partie du sulfate cobaltique doit se détruire sans oxyder l'acide oxalique.

III. — *Dosage du cobalt en présence de manganèse.*

a) Oxydation en milieu bicarbonaté. — L'eau oxygénée en milieu bicarbonaté est sans action sur le sulfate manganeux; elle réduit, au contraire, les oxydes supérieurs du manganèse à l'état manganeux.

A une solution de SO^4Co, ajoutons CO^3NaH et H^2O^2, nous obtenons le complexe carbonatocobaltique, qui détruit rapidement l'eau oxygénée en excès.

Introduisons alors dans la liqueur quelques milligrammes de SO^4Mn, la coloration de MnO^2 colloïdal apparaît Tout l'oxygène fixé sur le bioxyde de manganèse provient du sel cobaltique, on le constate par une réduction en milieu acide par III et titrage de l'iode libéré par l'hyposulfite. On trouve le même résultat que quand le cobalt est seul présent et entièrement oxydé :

Solution de SO^4Co. 1 cc. $2^{mgr},32$ de Co
Hypo, 0,1096 *n*
Solution de SO^4Mn. 1 cc $\rightarrow$ 1 mgr. de Mn

Poids de cobalt en mgr.	23,2	46,1	46,4
Poids de Mn introduit en mgr.	20	5	20
Secture d'hypo en cc.	3,50	7,25	7,20
Lecture calculée pour Co seul en cc.	3,6	7,2	7,2

Le phénomène est plus complexe quand à une solution renfermant *à la fois* SO^4Co et SO^4Mn, on ajoute CO^3NaH et H^2O^2. Le complexe carbonato cobaltique se détruit en oxydant Mn en

Volume de SO^4Co	Volume de $MnSO^4$	Lecture d'hypo en cc.	Lecture calculée pour Co seul en cc.	Coloration finale
10	20	1,65	3,6	Brune
10	20	2,2	3,6	Brune
20	2	6,8	7,2	Verte
20	5	5,8	7,2	Verte
20	10	5,6	7,2	Verte
20	20	3,95	7,2	Brune

MnO^2, qui est détruit par l'eau oxygénée, et le cycle recommence jusqu'à ce que toute l'eau oxygénée soit disparue. Suivant les proportions de cobalt et de manganèse, on obtient finalement une coloration brune (MnO^2) ou verte (cobalt), mais dans tous les cas, quand on réduit par HI, on libère une quantité d'iode *inférieure* à celle qui aurait été libérée par le sel de cobalt s'il avait été seul.

Les solutions sont les mêmes que précédemment.

On ne peut donc doser le cobalt en présence de manganèse par oxydation en milieu bicarbonaté.

b) *Oxydation en milieu potassique.* — Examinons d'abord l'action de l'eau oxygénée en milieu potassique sur le sulfate de manganèse.

On opère comme pour le sulfate de cobalt. A chaque essai, on ajoute à froid 20 cm^3 d'eau oxygénée à 12 volumes, et 3 à 4 grammes de potasse solide ; on obtient une solution brune renfermant MnO^2 à l'état colloïdal ; puis on chauffe à ébullition pendant deux minutes, l'excès d'eau oxygénée est détruit cependant que la chaleur fait floculer du bioxyde de manganèse. On refroidit, ajoute KI, HCl ensuite, et titre l'iode libéré avec une solution d'hyposulfite.

Solution de SO^4Mn..... 1 cc. ⟶ 1 mgr. de Mn
Hypo, 0,0943 *n*

P = Poids de manganèse par essai, en mgr.
V = Lecture à l'hyposulfite, en cc.
P' = Poids de manganèse oxydé en MnO^2.
p = Poids de potasse caustique à 85 0/0 introd. dans un essai.

N°	*p* en gr.	P	V	P'	$\frac{P'}{P}$
1	3	5	1,6	4,15	0,83
2	3	5 (*a*)	1,6	4,15	0,83
3	3	10	3,25	8,40	0,84
4	»	10 (*a*)	3,20	8,30	0,83
5	»	15	4,85	12,6	0,84
6	»	15	4,85	12,6	0,84

(*a*) = KOH ajouté à chaud.

N°	p en gr.	P	V	P'	$\frac{P'}{P}$
7	»	20	6,45	16,7	0,835
8	»	20	6,50	16,8	0,84
9	2	40	12,9	33,5	0,837
10	7	40	13,0	33,7	0,842
11	15	40	13,0	33,7	0,842
12	3	60	19,7	51,1	0,85
13	15	60	19,2	50,2	0,83
14	3	100	33,1	85,9	0,86
15	15	100	32,1	83,1	0,83
16	3	200	67,7	175	0,87
17	15	200	66,7	173	0,86

On voit que seule une fraction de manganèse est oxydée à l'état de MnO^2 ; cette fraction dans les conditions de l'expérience, est à peu près constante pour des variations assez larges de la quantité de manganèse (5 à 40 milligrammes) et de l'alcalinité du milieu (2 à 15 grammes de potasse), bien qu'elle ne corresponde à aucun oxyde connu de manganèse (8). Nous rappellerons sans plus insister qu'on rencontre un fait analogue dans la réduction de l'acide permanganique par l'acide arsénieux (9).

Oxydation du mélange de SO^4Mn et de SO^4Co par KOH et H^2O^2. — On opère exactement comme précédemment,

Solution de SO^4Co.... 1 cc. → $2^{mgr},32$ de Co
Solution de SO^4Mn... 1 cc. → 1 mgr. de Mn

Hypo, 0,0943 *n*.

V = Volume lu à l'hyposulfite.

V' = Volume d'hyposulfite calculé en admettant une oxydation complète de Co et Mn en Co^2O^3 et MnO^2.

(8) Elle correspond à 5 O pour 6 MnO, soit $5MnO^2.MnO$ ou $4MnO^2.Mn^2O^3$.

(9) *Voir* A. Travers, *Ann. Chim.*, 1921.

Poids de Co en mgr.	Poids de Mn en mgr.	V	V'	Poids de Co en mgr.	Poids de Mn en mgr.	V	V'
46,4	5	10,2	10,3	4,64	40	14,9	16,25
46,4	10	12,3	12,25	11,6	40	16,9	17,5
46,4	15	14,1	14,2	23,2	40	19,15	19,6
46,4	20	16,1	16,1	46,4	40	23,8	23,8

Quand le poids de cobalt est inférieur au poids de manganèse, une partie de ce dernier reste inoxydée. Par contre *dès que le poids de cobalt surpasse celui du manganèse* (ce qui est en général le cas dans les aciers au cobalt), *tout le manganèse est oxydé en MnO^2*. L'essai ci-dessus donnera alors la somme de Co^2O^3 et de MnO^2. En séparant ensuite le manganèse du cobalt par l'ammoniaque et le persulfate d'ammoniaque (10), on pourra doser le manganèse seul, et en déduire le poids de cobalt oxydé dans l'essai précédent.

IV. — *Dosage du cobalt en présence de nickel.*

L'eau oxygénée n'a aucune action sur les sels nickeleux en milieu bicarbonaté comme en milieu potassique ; elle réduit au contraire les oxydes supérieurs du nickel à l'état de NiO. C'est pourquoi Job pensait pouvoir doser le cobalt en présence de nickel ; nous allons voir que comme dans le cas du fer, ceci n'est vrai que quand la proportion du nickel n'est pas trop grande.

a) *Oxydation en milieu bicarbonaté.* — On opère exactement comme pour doser le cobalt seul ; le réducteur employé est HI. (Voir le tableau ci-dessous).

Conclusion. — Les résultats obtenus sont bons tant que le poids de nickel est suffisamment faible pour qu'il ne se forme aucun précipité ; dès que le nickel précipite, on trouve des résultats trop élevés, ce qui provient peut-être d'une adsorption de l'eau oxygénée par le carbonate de nickel.

Oxydation en milieu potassique. — L'expérience nous a montré que quelles que soient les proportions de nickel et de cobalt, il est impossible d'obtenir un dosage correct du cobalt en présence du nickel après oxydation en milieu alcali caustique.

(10) Rousseau, *Ch. et Ind.*, vol. 18, n° 5, nov. 1927.

Solution de SO^4Co ..... 1 cc. → 3^{mgr},80 de Co
Solution de $(NO^3)^2Ni$.... 1 cc. → 2^{mgr},20 de Ni

Hyposulfite, 0,1091 *n*.

Poids de Co en mgr.	Poids de Ni en mgr.	Lue à l'hypo en cc.	Poids de Co trouvé en mgr.	Observations
38	0	5,9	38	
38	11	5,9	»	
»	22	5,9	»	
»	44	5,9	»	
»	66	6,0	38,5	Léger ppté
»	110	7,0	45	Gros ppté
»	440	8,0	51,5	id.

V. — *Dosage du cobalt en présence du zinc.*

Les essais précédents, qu'il s'agisse du fer ou du nickel, démontrent l'influence néfaste des précipités étrangers au cobalt; c'est pourquoi nous n'avons employé pour oxyder le cobalt en présence de zinc, que la méthode à la potasse, où $Zn(OH)^2$ reste en solution. Les résultats ainsi obtenus sont bons, quelle que soit la quantité de zinc présente.

On opère comme pour le cobalt seul; le réducteur employé est HI.

Solution de SO^4Zn...... 1 cc. → 4 mgr. de Zn
Solution de SO^4Co...... 1 cc. → 2^{mgr},32 de Co
Hyposulfite, 0,0943 *n*.

Poids de Co en mgr..	4,64	11,6	23,2	48,8	92,8	92,8	92,8	92,8
Poids de Zn en mgr..	160	160	160	160	4	8	20	40
Lu à l'hypo en cc. ...	0,85	2,0	4,3	8,9	16,8	16,75	16,8	16,9
Lecture calculée en cc.	0,84	2,1	4,2	8,8	16,75	16,75	16,75	16,75

On peut donc doser le cobalt en présence de zinc après oxydation en milieu alcalin.

VI. — *Dosage du cobalt en présence d'aluminium.*

Ici encore, et pour les mêmes raisons que dans le cas du zinc, nous n'avons employé que l'oxydation en milieu potassique.

On opère comme pour le cobalt seul. Le réducteur employé est HI.

Pds de Co en mgr.	Poids d'Al. en mgr.	Lu à l'hypo en cc.	Lecture calculée en cc.	Pds de Co en mgr.	Poids d'Al. en mgr.	Lu à l'hypo en cc.	Lecture calculée en cc.
48,7	0	8,8	8,8	25,5	40	4,6	4,6
48,7	6	8,8	»	34,8	40	6,3	6,3
48,7	10	8,85	»	46,4	40	8,4	8,4
48,7	20	8,8	»	92,8	40	16,75	16,8
4,64	40	0,8	0,84	46,4	100	8,4	8,4
11,6	40	2,1	2,10	92,8	100	16,8	16,8

La concordance entre les résultats trouvés et calculés est très bonne.

VII. — *Application de la méthode aux aciers, au cobalt et au chromate au cobalt.*

Les résultats précédents peuvent trouver une application particulière dans l'analyse des aciers renfermant du cobalt ; nous avons examiné le cas industriel d'un acier au chrome et au cobalt. Le mode opératoire finalement adopté fut le suivant :

On fait d'abord passer en solution sous forme de chlorures tous les métaux contenus dans l'alliage, et on sépare la majeure partie du fer par la méthode à l'éther de Rothe (11) ; on se place ainsi dans le cas d'un mélange de chrome, fer, manganèse et cobalt, où la proportion de fer est suffisamment faible pour permettre l'application de la méthode vue plus haut.

Après avoir chassé l'éther, on ajoute au mélange 3 à 4 cm^3 d'acide sulfurique concentré, et chauffe pour éliminer HCl jusqu'à apparition de fumées blanches de SO^3 ; on laisse refroidir et reprend par l'eau ; il reste en général un résidu insoluble de sulfates complexes : on neutralise alors par la soude en léger excès qui transforme tout en oxydes, et en réacidifiant par H^2SO^4, tout se redissout. On neu-

(11) Pour l'application de cette méthode nous avons suivi en tous points le mode opératoire décrit dans Treadwell (analyse quantitative).

tralise ensuite aussi exactement que possible par la soude, jusqu'à apparition persistante d'un précipité ; puis on ajoute en agitant bien un mélange de 7 grammes de soude caustique dissoute dans le minimum d'eau, et de 30 à 40 cm^3 d'eau oxygénée à 12 volumes ; Co précipite en Co^2O^3, Mn en MnO^2, et Fe en $Fe(OH)^3$, le chrome reste en solution à l'état de CrO^4Na^2 ; on porte à ébullition pendant deux minutes pour détruire l'excès d'eau oxygénée (12), filtre à chaud, et lave quatre ou cinq fois à l'eau bouillante. Cette première séparation n'est jamais suffisante, il reste toujours un peu de chrome dans le précipité.

On perce le filtre, fait tomber le précipité dans un bécher, et redissout les particules adhérentes au filtre avec un mélange chaud de SO^4H^2 dilué et d'eau oxygénée ; on redissout également les oxydes tombés dans le bécher avec le même mélange, et on refait une deuxième séparation en opérant comme pour la première. Nous n'avons jamais constaté, après la deuxième séparation, la présence de chrome dans le précipité.

Les filtrats réunis des deux séparations renferment le chrome à l'état de chromate, avec de l'alcali ; nous l'avons dosé par réduction en milieu fortement sulfurique par $TiCl^3$, en présence de diphénylamine comme indicateur (13).

Co^2O^3, MnO^2, et $Fe(OH)^3$ restés sur le filtre, sont redissouts par SO^4H^2 et H^2O^2 ; on amène la solution à un volume connu, et prélève deux parties aliquotes : sur la première on dose la somme du cobalt et du manganèse, par oxydation avec la potasse et l'eau oxygénée (14), puis réduction par SO^4Fe, etc., comme il a été indiqué au chapitre « dosage du cobalt en présence du fer » ; sur la deuxième, on dose le manganèse après séparation du cobalt par l'ammoniaque et le persulfate d'ammoniaque.

Le succès sera d'autant mieux assuré que la séparation du fer par la méthode de Rothe aura été plus complète (15).

Expériences. — a) *Acier synthétique.* — On a supposé effectuée la séparation du fer par l'éther, et on a opéré sur le mélange suivant, où les métaux sont à l'état de sulfates :

Fer : 30 mgr. Co : $23^{mgr},2$. Cr : $10^{mgr},9$. Mn : 2 mgr.

1 mmgr. de Mn réduisant autant de sulfate ferreux que $2^{mmgr},15$ de cobalt, la somme cobalt plus manganèse correspond à $27^{mmgr},5$ de cobalt.

(12) Nous rappelons que l'eau oxygénée est détruite rapidement *en présence de Co^2O^3* ; la méthode indiquée serait inapplicable pour le chrome si CO^2O^3 n'était pas présent.

(13) Voir K. Someya, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 42, p. 445.

(14) On peut alors vérifier l'absence de chrome dans le précipité.

(15) Il est cependant nécessaire qu'il reste un peu de fer, afin que $Fe(OH)^3$ empêche une partie de l'hydrate cobaltique de traverser les filtres.

Trouvé :

	Cr	Co + Mn
I	10mgr,9	27mgr,8
II	11mgr,0	27mgr,6

b) Acier industriel à 10 0/0 *de Cr et* 10 0/0 *de cobalt.*

On a opéré sur une prise de 0gr,500 ; attaque totale par $HCl + HNO^3$.

Trouvé Cr : 50mgr,2 soit Cr 0/0 = 10,04
Co + Mn : 56mgr,5
Mn 0/0 : 0,50

d'où : Co seul : 51mgr,5 et Co 0/0 : 10,22

L'analyse complète peut être effectuée en cinq heures.

Remarques. — I. Ces essais montrent de plus qu'on peut analyser ainsi un acier au cobalt ; on opèrera comme précédemment, en supprimant les deux séparations du chrome.

II. Le cas d'un mélange de chrome et de cobalt se trouve également traité ici ; mais il importe de savoir que la présence d'un peu de fer est nécessaire (on peut toujours en ajouter) pour empêcher l'oxyde cobaltique de passer à travers les filtres.

Conclusions. — Nous avons repris et modifié une méthode de dosage volumétrique du cobalt indiquée par Job en 1900, et basée sur l'oxydation en milieu bicarbonaté ou alcalin des sels de cobalt par l'eau oxygénée. Les résultats obtenus avec des solutions de sels cobalteux purs sont excellents.

Nous avons fixé les conditions d'application de la méthode quand le cobalt est en présence d'un des métaux de son « groupe analytique » ou du groupe voisin : zinc, nickel, manganèse, fer, chrome, aluminium.

La méthode, appliquée à l'analyse d'un acier renfermant du chrome et du cobalt, a donné de bons résultats.

Faculté des Sciences de Nancy
(Laboratoire de Chimie Industrielle.)

N° 46. — Etude de la précipitation des sucres et des polyols à l'état de complexe cupro-barytique ; par MM. P. FLEURY et P. AMBERT.

(19.2.1930.)

Salkowski en 1879 (7), montra que, si on ajoute à une solution de glucose du sulfate de cuivre et de la soude, on peut obtenir dans des conditions déterminées un précipité qui contient la presque totalité du glucose. Ce fait fut généralisé par Yoshi-

moto (9) à un grand nombre de sucres qui sont, d'ailleurs, entraînés d'une façon très inégale.

Cette réaction fut utilisée par Van Slyke (1917) (8), dans son procédé de dosage de l'acide β-oxybutyrique de l'urine des diabétiques, pour éliminer le glucose mais en remplaçant la soude par un lait de chaux. En 1926, Bissinger (1) préconise l'emploi de la technique à la chaux de Van Slyke pour isoler le glucose et le lévulose d'une solution et récupère ainsi, en opérant vers 0°, 97-98 p. 100 de sucre interverti.

Indépendamment de ces auteurs, G. Meillère (6) en 1907, indique d'une façon générale l'utilisation de l'acétate de cuivre et de l'ammoniaque pour l'isolement des glucosides et des hydrates de carbone en particulier l'inositol.

Nous avons cru intéressant d'étudier systématiquement la réaction de Salkowski dans le double but d'une part, théorique, d'éclairer la composition du précipité et de fixer le caractère de généralité du phénomène et d'autre part, pratique, de déterminer les meilleurs conditions d'entraînement.

Technique générale de la précipitation. — Comme l'avaient déjà remarqué Salkowski et Yoshimoto, il importe pour avoir des résultats comparables de fixer rigoureusement les conditions expérimentales.

Toutes nos expériences ont été conduites en ajoutant, en quelques minutes, à la solution sucrée convenablement refroidie et agitée, alternativement et par petites portions, la solution de sulfate de cuivre et la solution alcaline. Après une heure d'agitation, on filtrait et, du sucre dosé dans le filtrat, on déduisait la quantité de sucre fixé sur le précipité.

Mais un phénomène accessoire vient parfois troubler les résultats. Dans certains cas qui dépendent de la quantité relative et de la nature du sucre et de l'alcali, il arrive qne l'hydroxyde de cuivre entre en solution en donnant une liqueur bleue. Il s'agit vraisemblablement d'une solubilisation du complexe colloïdal, d'une « peptisation » du précipité par le sucre et l'alcali qui peut aboutir à entraver, parfois totalement, l'entraînement du sucre. On remédie le plus souvent facilement à cet inconvénient tout au moins lorsque l'alcali utilisé est la baryte.

Pour cela, il suffit, après avoir séparé le premier précipité s'il y a lieu, de neutraliser soigneusement l'excès d'alcali. Il se forme alors un nouveau précipité qui, outre l'hydroxyde de cuivre, entraîne une nouvelle quantité de sucre. Sauf indication contraire la quantité de sucre précipité a été calculée en tenant compte de ce nouvel entraînement.

En utilisant, avec les variantes exigées par les circonstances, la technique décrite ci-dessus, nous avons d'abord étudié en détail la précipitation du glucose. Nous avons ensuite généralisé cette étude aux autres sucres : monoses aldéhydiques et cétoniques, bioses réducteurs et non réducteurs, trioses, tétrose et enfin aux polyols.

Les sucres réducteurs soit directement, soit après hydrolyse, ont été dosés selon les cas soit par le procédé étudié par l'un de nous avec Boutot (2) soit par le procédé Fontès et Thivolle (4).

Pour le dosage des polyols, nous avons utilisé selon les cas, soit la méthode décrite par l'un de nous avec J. Marque (3) (cas du mannitol, du l'inositol), soit la méthode par oxydation sulfochromique de Hehner avec la modification de Frachini et Somazi (5) (cas de l'érythritol, du glycérol et du glycol).

CHAPITRE I. — PRÉCIPITATION DU GLUCOSE.

1°. — *Influence de la nature et de la concentration de l'alcali.*

1° *Différence entre la soude et la baryte.* — Si, utilisant des quantités constantes de sucre et de sulfate de cuivre, on étudie comment varie l'entraînement du sucre en fonction de l'alcali, on constate que l'allure de la courbe obtenue est totalement différente selon qu'on utilise comme alcali la soude ou la baryte. Les solutions utilisées étaient les suivantes :

	Avec la soude	Avec la baryte
Glucose à 10 p. 100	1 cc. (1)	3 cc.
Sulfate de cuivre à 20 p. 100	4cc,9	4cc,9
Solution normale de soude	variable	0
Solution $n/3,6$ de baryte	0	variable
Eau distillée q. s. pour	100 cc.	100 cc.

Voici les résultats obtenus sans se préoccuper de la « peptisation » avec leur représentation graphique.

1°. — Précipitation par la soude :

Soude N	Entrainement 0/0	Soude N	Entraînement 0/0
6	0	10	37
7	34	12	32
7,5	78	15	25
8	60	20	12
9	56	30	14

(1) Nous avons été obligés de réduire le volume de la solution de glucose de 3 cc. à 1 cc. Avec 3 cc. la « peptisation » est tellement intense qu'il ne se forme plus de précipité.

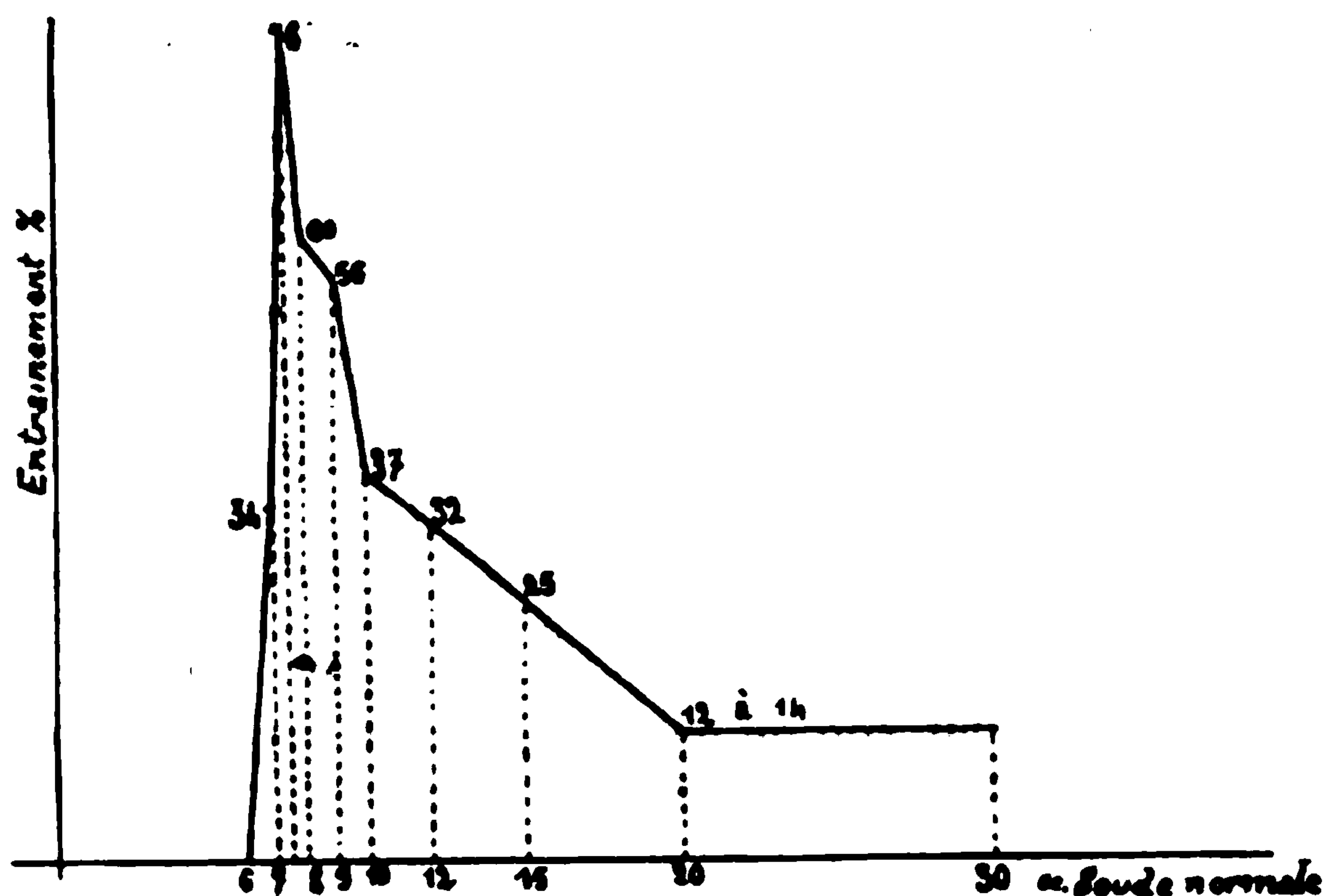


Fig. 1. — Entraînement de glucose en fonction de la soude.

2°. — Précipitation par la baryte :

Baryte n/3,6 en cc.	Entraînement 0/0	Baryte n/3,6 en cc.	Entraînement 0/0
20	0	32	73,5
22	0	33	77,4
23	4,14	34	84,1
25	20	35	87,7
29	48,8	36	91,7
30	57,1	37	93,3
31	64	50	95,7

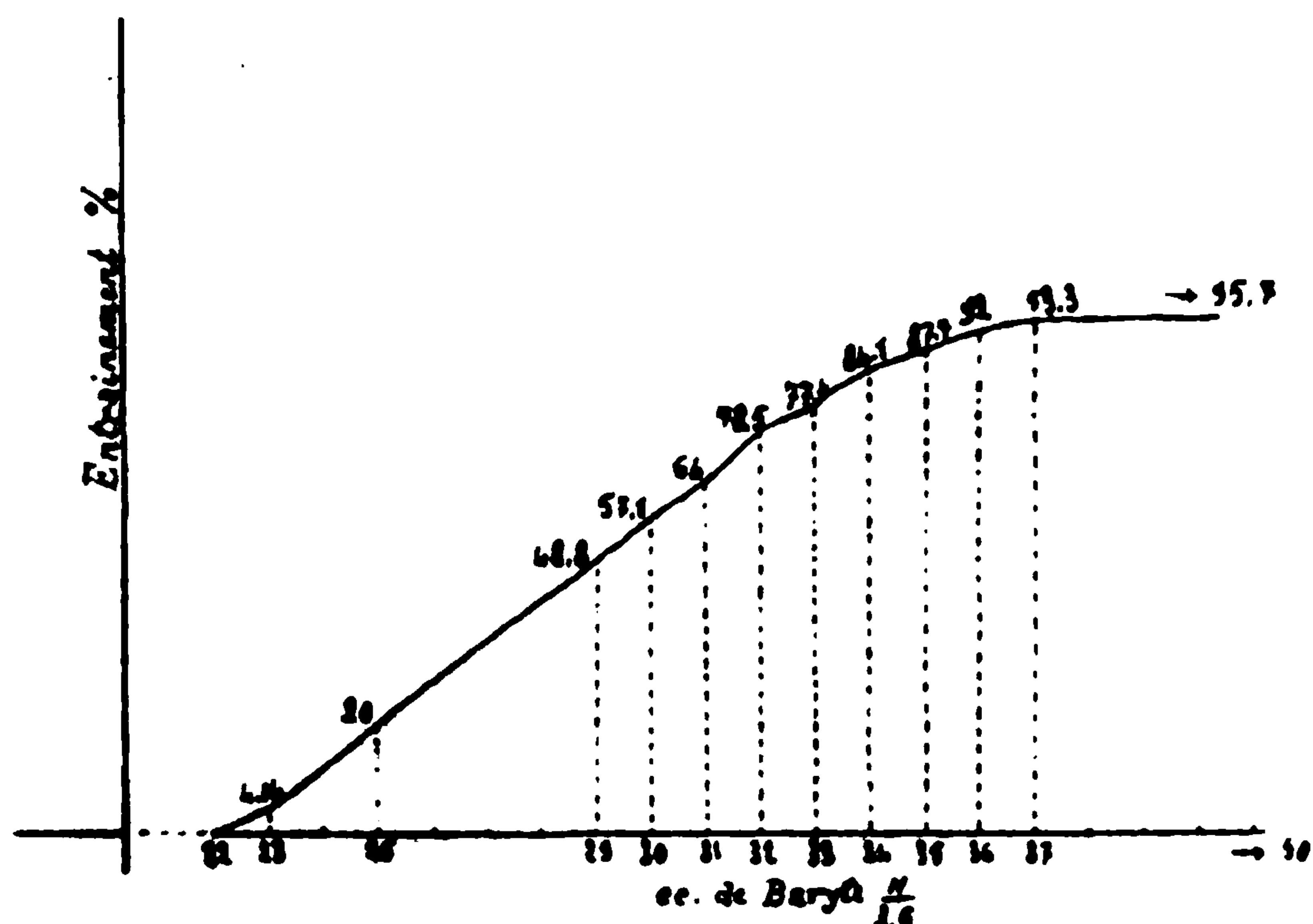


Fig. 2. — Entraînement de glucose en fonction de la baryte.

On voit que, dans le cas de la soude, la quantité de glucose fixé atteint très brusquement un maximum pour décroître ensuite rapidement. Au contraire, avec la baryte, le glucose précipité croît régulièrement au fur et à mesure qu'augmente la baryte de telle façon que la fixation tend vers un maximum lorsque cet alcali est en très grand excès. De plus l'entraînement maximum est seulement de 78 p. 100 avec la soude, tandis qu'il atteint 96 p. 100 avec la baryte.

La substitution de la baryte à la soude apparaît donc comme très avantageuse. Cette influence favorable de la baryte peut être mise en évidence d'une façon encore plus démonstrative. Si dans un mélange de glucose, de sulfate de cuivre et de soude en proportions telles que la solubilisation du précipité soit totale, on ajoute des ions Ba sous forme, soit de baryte, soit de chlorure de baryum, en excès par rapport au sodium, il y a « floculation » immédiate et l'entraînement du glucose par le précipité atteint celui qui aurait été obtenu par l'emploi de l'eau de baryte comme alcali. D'ailleurs les ions SO^4 qui s'éliminent sous forme de sulfate de cuivre n'interviennent pas dans cette expérience, car elle réussit aussi bien si l'on utilise le nitrate de cuivre au lieu de sulfate.

2°. — *Fixation de la baryte par le précipité.* — Nous avons observé qu'une partie de la baryte se fixe sur le précipité (en plus, naturellement, de la quantité exigée par l'ion SO^4 du sulfate de cuivre).

Cette fixation est pratiquement proportionnelle à la quantité de sucre entraîné.

Voici une expérience qui nous paraît démonstrative.

Les proportions utilisées ont été les suivantes :

Glucose à 10 0/0................	Variable
SO^4Cu à 20 0/0..........	$4^{cc},9$
Baryte $n/2,85$..................	30
H^2O q. s. pour................	100

Les chiffres du tableau représentent les quantités pour 100 centimètres cubes de mélanges :

Glucose introduit en gr.	Glucose restant en gr.	Glucose entraîné en gr.	Alcali fixé en cc. $n/10$
0	»	»	»
0,02	0,0014	0,0186	4
0,05	0,0018	0,0482	5
0,10	0,0015	0,0985	8,5
0,15	0,0015	0,1485	10,5
0,20	0,0027	0,1973	13
0,25	0,0054	0,2446	14,5
0,30	0,0131	0,2869	»

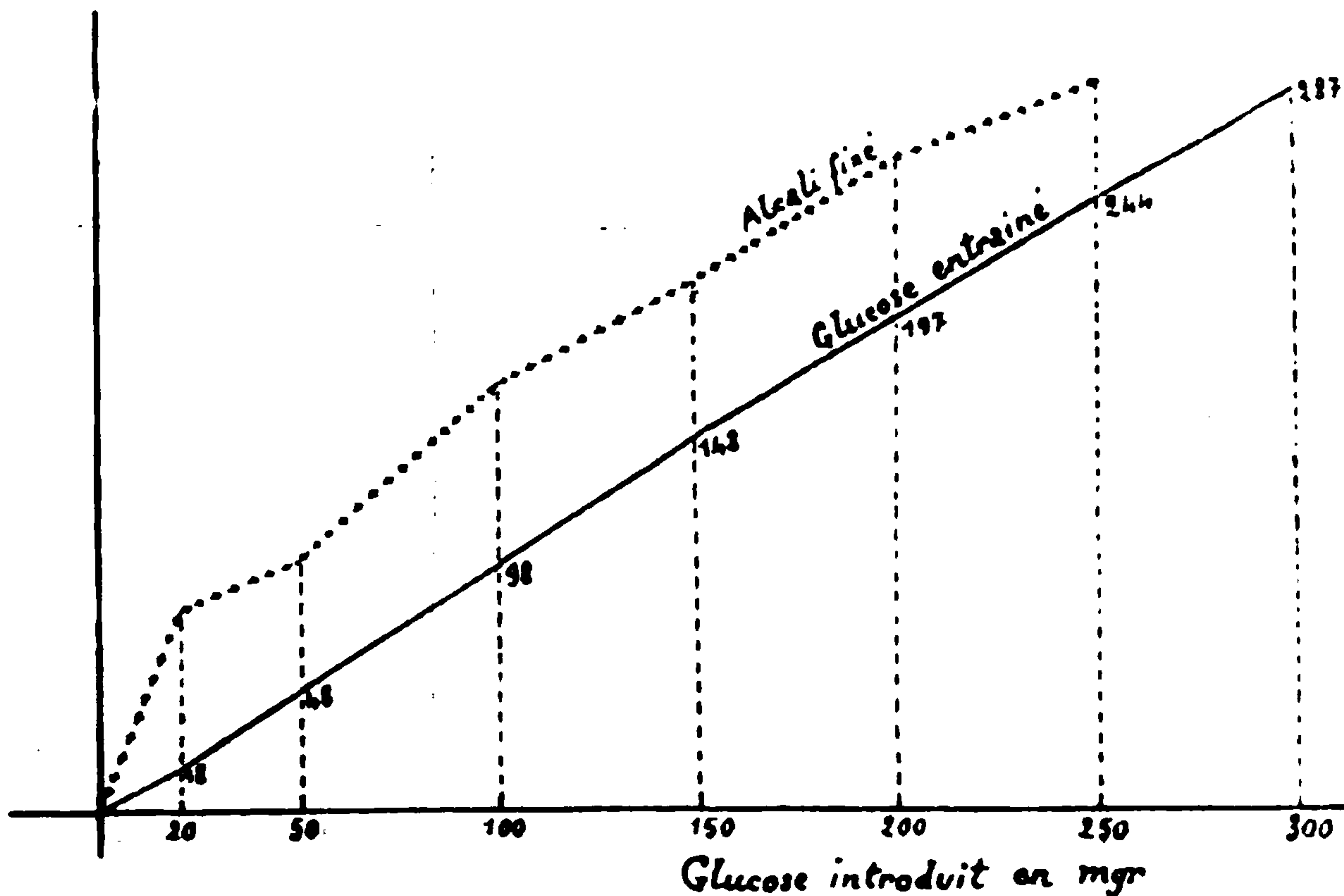


Fig. 3. — Relation entre le glucose entraîné et l'alcali fixé.

On voit nettement sur la figure la proportionnalité entre la fixation du glucose et celle du baryte par le précipité.

En sens inverse, par dilution ou lavage, le précipité se décompose en libérant du sucre et de l'alcali, mais cette décomposition reste en général suffisamment lente pour permettre un lavage rapide du précipité.

Mais, de plus, lorsque, grâce à une addition convenable de baryte, l'entraînement du sucre atteint son maximum, une nouvelle addition de baryte provoque encore une augmentation de l'alcali fixé.

Voici une expérience faite non avec le glucose, mais avec le saccharose qui se conduit sur ce point comme le glucose. Nous la donnons parce qu'elle nous paraît particulièrement frappante.

Les proportions utilisées étaient les suivantes :

Saccharose à 10 0/0	1 cc.
SO^4Cu à 20 0/0	$4^{cc},9$
Baryte $n/1,9$	Variable
H^2O q. s. pour	100 cc.

TABLEAU

Voici les résultats obtenus :

Baryte n/1,9	Entrainement 0/0	Alcali fixé en cc. n/10 0/0 cc.
13	0	0
13,5	19	2,5
14	25	5
14,5	28	7,5
15	39	10
15,5	52	12,5
16	51	15
30	52	55

Nous voyons ainsi que pour le même entraînement (52 0/0), la quantité d'alcali fixé peut être de 12^{cc},5, 15 cc. ou 55 cc.

A partir d'un certain taux de baryte, la quantité de sucre fixée n'augmente plus, tandis que celle de l'alcali fixé continue à croître.

II°. — *Influence de la concentration en glucose.*

Si, utilisant une quantité constante de cuivre et un grand excès de baryte, on examine comment varie le sucre fixé en fonction du glucose introduit, on remarque que cette fixation augmente peu à peu jusqu'à un maximum au delà duquel une nouvelle addition de glucose devient sans influence.

Les expériences qui établissent ce fait ont été réalisées en trois séries, chacune étant caractérisée par un taux déterminé de sulfate de cuivre.

Dans les 3 séries, la quantité de baryte a été la même : elle a été choisie comme représentant la concentration maximum qu'il nous était possible de réaliser en pratique. Pour cela nous utilisions une eau de baryte *n*/2,8 conservée, pour éviter sa cristallisation, dans l'étuve à + 30°.

A l'exception de ce réactif, tous nos autres réactifs étaient refroidis vers 0° et maintenus dans la glace fondante pendant toute l'opération pour éviter une oxydation du sucre.

Dans chaque série, nous exécutions une série de précipitations sur des quantités croissantes de glucose jusqu'au moment où la quantité fixée devenait indépendante du glucose introduit.

Voici le schéma de ces 3 séries :

	Série 1 (courbe supérieure)	Série 2 (courbe moyenne)	Série 3 (courbe inférieure)
Glucose à 10 0/0........	Variable	Variable	Variable
Sulfate de cuivre 20 0/0 en cc.................	9,8	4,9	2,45
Solution de baryte *n*/2,8 en cc................	84	84	84

Eau q. s. pour 100 cc.

Les résultats peuvent se résumer ainsi :

Glucose fixé en mgr. par :	Glucose introduit en mgr.								
	100	150	200	300	400	600	900	1.000	1.200
1gr,96 SO^4Cu.	97		197	296	394	590		838	842
0gr,98 SO^4Cu.	98	148	197	285	365	438	443		456
0gr,49 SO^4Cu.	97	138	166	205	193	202	212		

Ces chiffres sont exprimés graphiquement dans la figure ci-dessous :

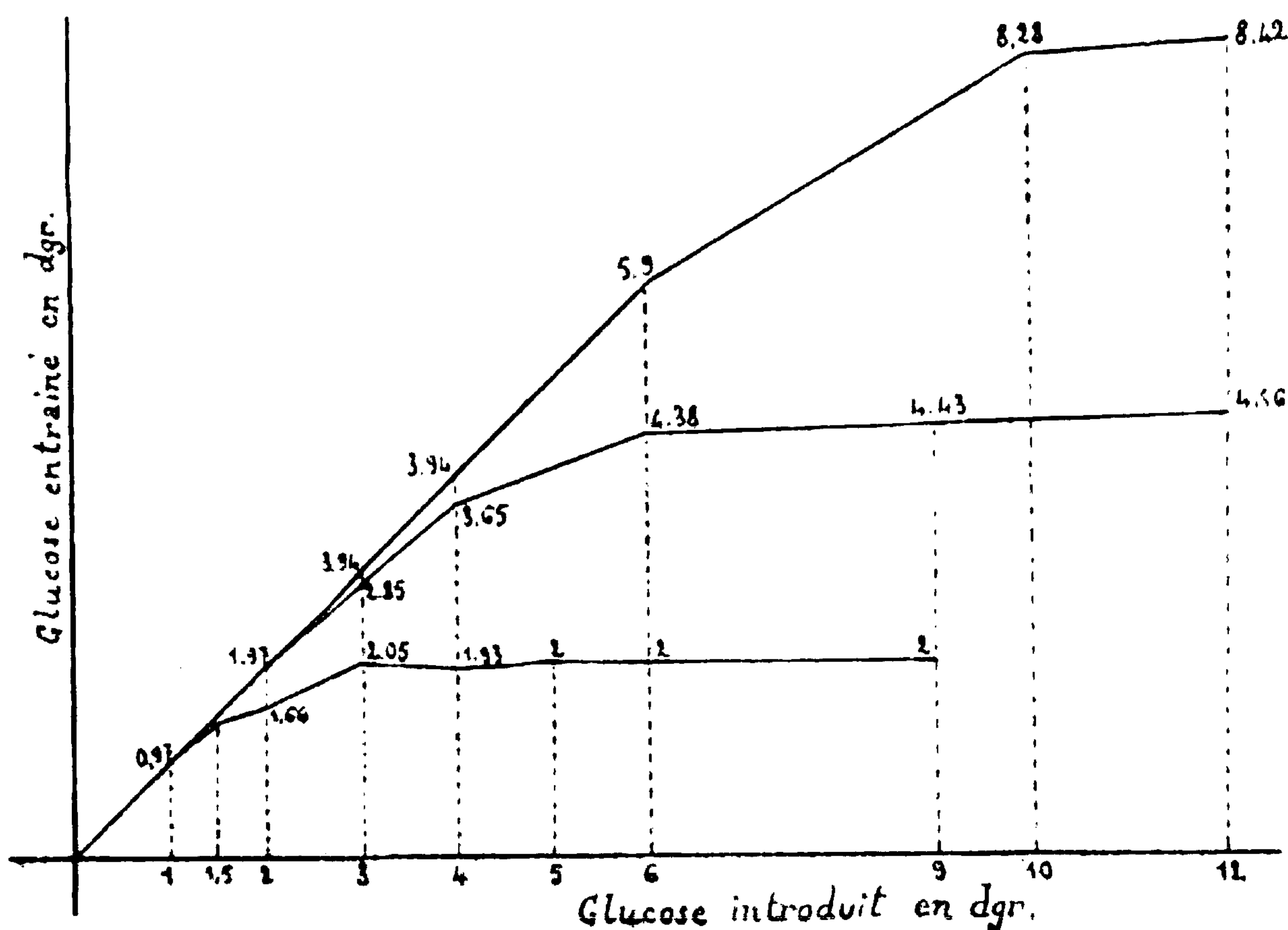


Fig. 4. — Entraînement du glucose en fonction de la concentration en glucose.

Ces courbes montrent très nettement que la quantité de glucose fixé par une quantité déterminée de sulfate de cuivre ne peut dépasser un certain maximum et que ce maximum est linéairement proportionnel à la quantité de cuivre introduite. Ce poids maximum est d'environ 466 mgr. de glucose pour 1 gr. de sulfate de cuivre ce qui correspond à peu près à trois molécules de sulfate de cuivre pour deux de glucose.

CHAPITRE II. — PRÉCIPITATION DU LÉVULOSE.

Le phénomène le plus frappant qui apparaît lorsqu'on pratique un essai d'entraînement du lévulose, par le sulfate de cuivre et la baryte au moyen de proportions déjà utilisées avec le glucose, c'est la « peptisation » intense : le liquide surnageant est fortement coloré en bleu. L'hydroxyde de cuivre en milieu alcalin apparaît ainsi comme plus soluble dans les solutions de lévulose que dans celles de glucose. D'autre part, le lévulose est très oxydable et son altération en solution alcaline en présence d'ions cuivriques est très rapide vers 15°. Aussi est-il rigoureusement indispensable de placer la fiole d'expérience dans la glace durant toute la manipulation. Nous avons déterminé pour ce sucre :

1° L'influence de la concentration en baryte et la quantité de baryte donnant l'entraînement maximum, en faisant varier la concentration de cet alcali par rapport aux autres facteurs de la réaction maintenus constants (c'est-à-dire cuivre et lévulose) :

2° L'influence de la concentration en lévulose, et le poids maximum qu'une quantité déterminée de sulfate de cuivre est capable de fixer lorsqu'on réalise les conditions d'alcalinité les plus favorables à l'entraînement.

1° *Influence de la baryte.* — Après différents essais les proportions suivantes ont été adoptées pour cette étude :

Lévulose à 10 0/0	6 cc.
SO^4Cu à 20 0/0	4cc,9
Baryte $n/2,8$	Variable
H^2O q. s. pour	100 cc.

Comme précédemment, c'est d'après le sucre retrouvé dans le liquide surnageant qu'on évalue le pourcentage d'entraînement. Mais nous avons été amenés à effectuer deux séries d'expériences :

Dans la première série, nous avons opéré exactement comme pour le glucose, sans nous préoccuper de la « peptisation » plus ou moins marquée du liquide surnageant; autrement dit nous dosions le sucre total du liquide surnageant en l'acidifiant nettement au préalable de manière à dissoudre à l'état de sulfate de cuivre l'hydroxyde de cuivre peptisé et libérer ainsi le sucre.

Mais nous avons été frappés d'une part, comme nous le disions plus haut, par la « peptisation » intense et d'autre part par l'irrégularité de la courbe d'entraînement en fonction de la baryte donnée par cette première série d'expériences; l'étude de la peptisation faite précédemment nous a montré que l'hydroxyde de cuivre n'est solubilisé que grâce à la présence simultanée du sucre et de l'alcali : si l'on neutralise exactement à la phtaléine, l'hydroxyde de cuivre précipite en entraînant du sucre. Nous avons pensé appliquer cette observation aux liquides surnageants provenant de la précipitation du lévulose, dans l'espoir d'améliorer son entraînement et de rendre sa fixation en fonction de la baryte plus régu-

lière. C'est pourquoi nous avons fait une deuxième série d'expériences parallèle à la première mais en différant par le point suivant.

Avant de doser le sucre total du liquide surnageant, nous avons eu soin de neutraliser le liquide bleu et alcalin obtenu après centrifugation et de séparer le nouveau précipité qui se forme dans ces conditions en entraînant du lévulose; c'est donc seulement le sucre restant en solution après cette deuxième précipitation que nous avons dosé. La différence entre le sucre introduit et celui donné par ce dosage nous permettrait de calculer l'entraînement global.

Dans le tableau suivant nous donnons comparativement les résultats obtenus dans ces deux séries d'expériences; nous y ajoutons la quantité de cuivre « peptisé » et l'alcali fixé par le précipité à chaque expérience :

Baryte n/2.8	Entraînement 0/0		Cu en solution en cc. hypo n/10 0/0 cc.	Alcali fixé en cc. n/10 0/0 cc.
	1re série	2e série		
15		0	3,5	0
17		4	1	0
20		22	5,5	0
25		36	12	4,7
27.4		43.7	12	11,1
30	46,3	31	18	11,2
31		21	22,5	9,8
32		21	25	10,3
33		21	26	10,7
35		21	26	12,8
36	55	»	»	»
37		30	23	16
40		36	19	21,3
45		46	18	31
50	68	54,3	11,5	32,4
70	77	67,8	8	46,6
90	79	76,5	5,5	70

Les différentes courbes ci-dessous, expressions graphiques des résultats du tableau montrent :

1° Les variations de l'entraînement dans les deux séries d'expériences et comment l'irrégularité de la fixation dans la première série est corrigée dans la deuxième;

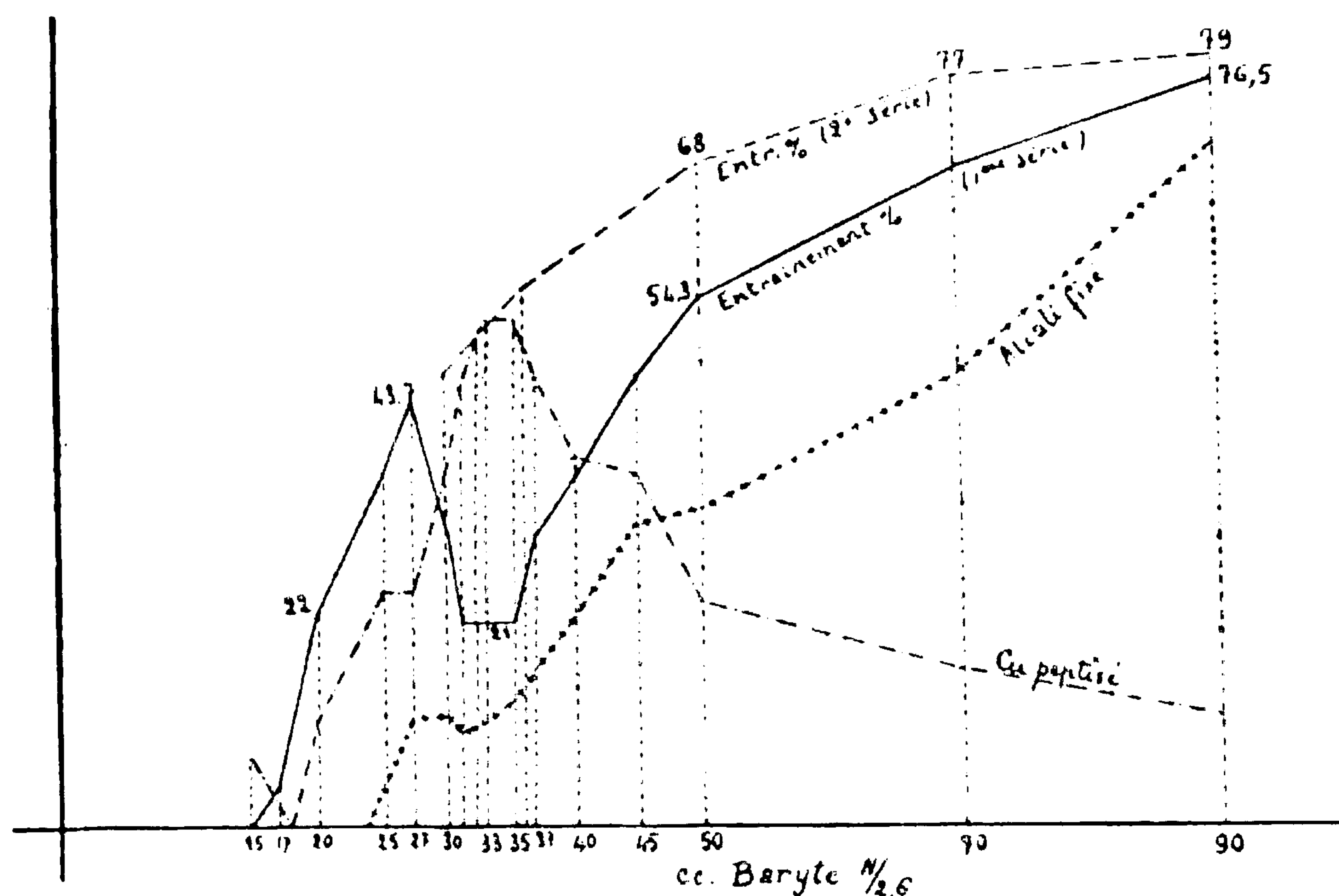


Fig. 5. — Entraînement du lévulose en fonction de la baryte (1re et 2e série), Alcali fixé. Cuivre peptisé.

2° La variation de la « peptisation » dont la courbe est inverse de celle de l'entraînement;

3° La variation de l'alcali fixé qui croît sensiblement en même temps que l'entraînement (la courbe de l'alcali fixé doit être comparée à la courbe d'entraînement de la première série d'expérience).

On voit donc que la baryte agit encore ici nettement par sa masse, comme pour le glucose : la fixation est d'autant plus importante que la concentration en baryte est plus grande.

2° *Influence de la concentration en lévulose.* — Détermination du rapport maximum de fixation $\frac{\text{lévulose}}{\text{cuivre}}$.

Pour cette détermination nous avons utilisé les proportions suivantes :

Lévulose à 10 0/0..............	Variable
SO^4Cu à 20 0/0................	4cc,9
Baryte $n/2,2$....................	80 cc.
H^2O q. s. pour..................	100

La technique habituelle de précipitation a été appliquée et le lévulose a été dosé dans le liquide surnageant après l'avoir neutralisé exactement et en avoir séparé le précipité ainsi formé.

Le tableau et la courbe ci-dessous montrent que, tout au moins pour la première partie de la courbe, la fixation du lévulose, comme celle du glucose, croît avec la concentration du sucre, mais, au delà d'un certain taux, contrairement à ce qui se passe par le glucose, l'entraînement est moins marqué et l'on constate une « peptisation » assez marquée qui semble provoquée par le grand

excès de lévulose. On fixe au minimum 474 milligrammes de lévulose sur 980 milligrammes de sulfate de cuivre.

Lévulose introduit en mgr.	Lévulose fixé	Entraînement 0/0
100	89	89
300	290	96,4
500	460	90,7
600	474	79
700	470	66
900	216	24
1.200	123	10,2

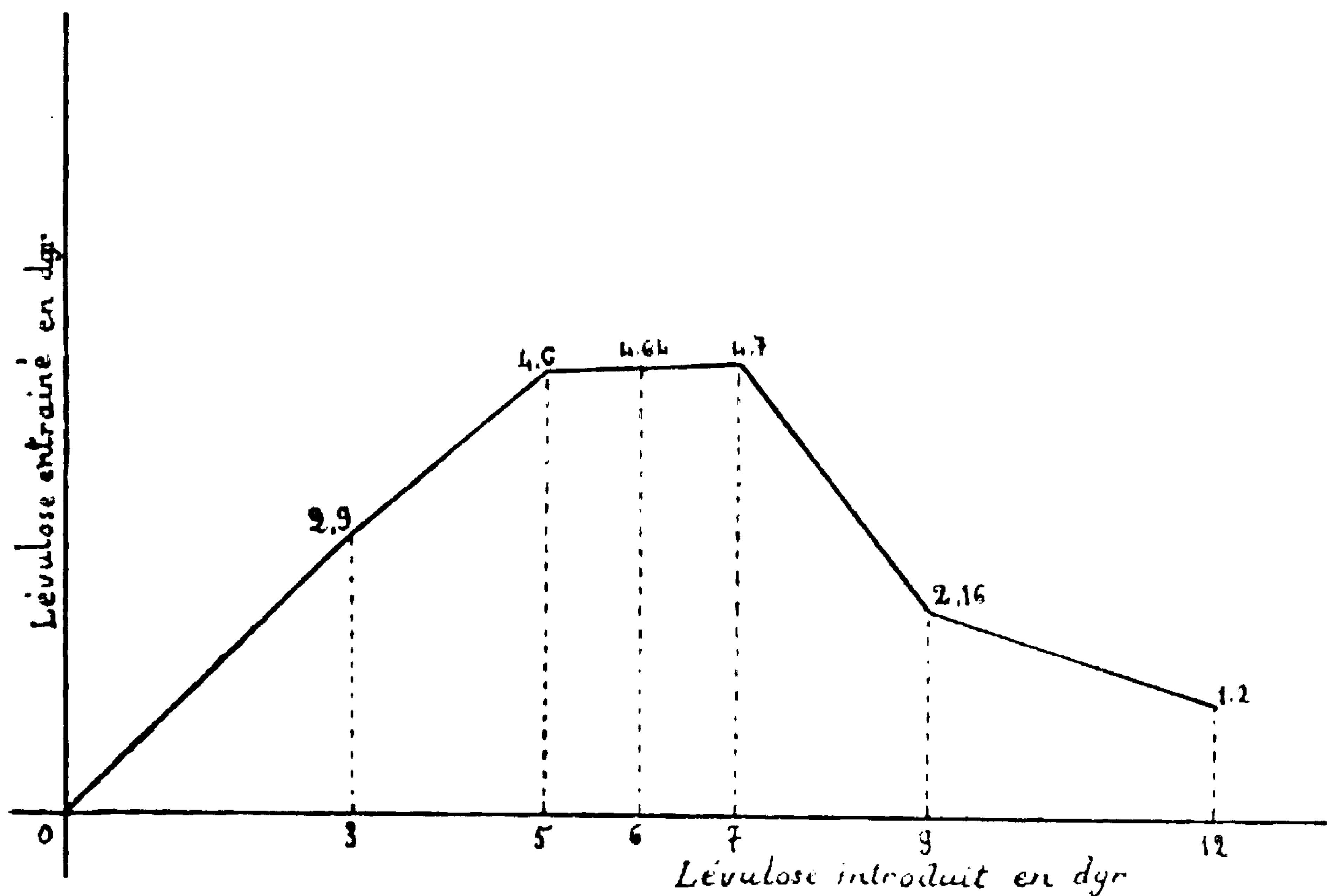


Fig. 6. — Entraînement du lévulose, en fonction de la concentration en lévulose.

1 gr. de sulfate de cuivre peut fixer au maximum 484 milligrammes de lévulose.
1 molécule de cuivre correspond à $0^{mol},667$ de lévulose.

Chapitre III. — Précipitation du saccharose.

Parmi tous les sucres que nous avons étudiés, le saccharose s'est révélé comme celui dont la précipitation complète est la plus difficile.

En utilisant les propositions ci-dessous :

Saccharose à 10 0/0............	6 cc.
Sulfate de cuivre à 20 p. 100...	$4^{cc},9$
Baryte $n/2,2$....................	Variable
Eau q. s. pour...................	100 cc.

le précipité obtenu au début vers 20 cc. de baryte où l'entraînement n'atteint que 11 0/0 tend à se redissoudre dans l'alcali de telle sorte qu'avec 30 cc. on n'obtient plus du tout de précipité et l'on a une solution limpide d'un bleu Fehling.

Pour obtenir un meilleur entraînement il faut diminuer le saccharose par rapport au cuivre, comme dans l'expérience citée page 425. Dans ce cas on atteint un entraînement de 52 0/0.

Pour des entraînements plus considérables il faut mettre un excès de cuivre encore plus marqué.

CHAPITRE IV. — PRÉCIPITATION DES AUTRES SUCRES.

Les autres sucres étudiés comprennent deux monoses : le galactose et l'arabinose, deux bioses réducteurs : le lactose et le maltose, enfin un triose ; le raffinose (1) et un tétrose le stachyose (1). Les expériences sont du type décrit à propos du saccharose.

En utilisant la technique de précipitation établie pour le glucose leur entraînement par le sulfate de cuivre et la baryte est analogue à celui de ce sucre et aucun phénomène singulier ne vient troubler leur fixation sur le précipité. D'une manière générale on peut dire que l'entraînement de ces six sucres croît proportionnellement à la concentration en baryte et peut atteindre 98 à 99 0/0.

CHAPITRE V. — PRÉCIPITATION DES POLYOLS.

Nous avons voulu, en étudiant la précipitation des polyols par l'hydroxyde de cuivre en milieu alcalin, voir comment réagissaient dans ce cas des corps aussi voisins des sucres par leur constitution chimique.

L'étude qui en a été faite est absolument semblable à celle des sucres déjà étudiés et nous nous contenterons de donner les résultats obtenus et les conclusions que l'on peut en tirer.

Nos expériences ont porté sur cinq polyols : le mannitol, d'inositol, l'érythritol, le glycérol et le glycol. Les dosages de mannitol et d'inositol, ont été effectués par la méthode iodomercurielle de Fleury-Marque : l'érythritol, le glycérol et le glycol ont été évalués par la méthode sulfochromique de Hehner.

Les proportions utilisées pour cette étude sont les mêmes que celles qui ont été employées pour les expériences parallèles avec

(1) Ces deux sucres nous ont été donnés par MM. les Professeurs Bridel et Hérissey et nous les en remercions bien vivement.

les sucres (voir page 423). Le tableau suivant indique le pourcentage d'entraînement pour des concentrations, variables en baryte.

	Baryte introduite en cc. n/1,9						
	17	19	20	30	60	80	
Mannitol.........			56,7			64,7	Entraînement 0 0
Inositol...........			71,4				
Erythritol........			15,7				
Glycérol..........	7	8	6		5,3		
Glycol............			2,3	2,3			

Ces expériences montrent que, au point de vue qualitatif, les polyols, comme les sucres vrais, sont susceptibles d'être entraînés à l'état de précipité cupro-barytique, mais au point de vue quantitatif, l'entraînement, contrairement à celui des sucres, reste toujours incomplet et il paraît d'autant plus faible que le poids moléculaire du polyol est lui-même plus faible. S'il est satisfaisant pour l'inositol et même pour le mannitol, il devient presque négligeable pour le glycol. Il serait sans doute nécessaire pour obtenir un entraînement plus complet d'introduire des masses relativement considérables de sulfate de cuivre par rapport au polyol.

Résumé.

Cette étude nous a permis de confirmer dans ses grandes lignes le résultat de Salkowski et de Yoshimoto et de plus d'y ajouter un certain nombre de faits nouveaux :

1° Après avoir remarqué, comme le signale Salkowski que, toute chose égale d'ailleurs, la fixation du glucose dépend pour une grande part du mode opératoire et que, par conséquent, il importe pour avoir des résultats comparables de suivre toujours minutieusement la même technique, notre attention a été attirée sur un phénomène interférent : c'est la solubilisation de l'hydroxyde de cuivre qui apparaît souvent au cours de la réaction ; attribuable à la double influence de l'alcali et du sucre sur le précipité obtenu, elle peut être considérée comme provenant d'une « peptisation » du précipité, an sens colloïdal du terme, diminuant l'entraînement du sucre. Nous avons donné le moyen de parer à cet inconvénient ;

2° Il est nécessaire pour obtenir un entraînement du sucre, d'avoir un excès d'alcali libre, mais la précipitation du sucre en fonction de l'alcali est différente selon que l'on emploie la soude (adoptée par Salkowski) ou la baryte.

Avec la soude, l'entraînement du sucre après avoir passé par un

maximum, décroît ensuite très rapidement lorsque l'alcali augmente. Il n'en est pas de même de la baryte avec laquelle un large excès favorise l'entraînement du glucose ;

3° Mais en même temps que par addition d'un excès d'alcali on augmente la proportion du glucose entraîné pour une même quantité de cuivre, il y a fixation d'une partie de cet alcali sur le précipité; cette fixation continue à augmenter lorsque, ayant précipité la quantité maximum de sucre, on continue à ajouter de l'alcali ;

4° La quantité de glucose que peut fixer un poids donné d'hydroxyde de cuivre, ne dépend pas seulement de l'alcali mais de la concentration du glucose : si on fait croître celle-ci (à alcali constant), le glucose fixé augmente, mais jusqu'à un maximum. Cette quantité maximum fixée est proportionnelle à la quantité de cuivre mise en œuvre ;

5° Il est possible de régénérer intégralement le glucose du précipité obtenu ;

6° Si d'une façon générale le lévulose et le saccharose se comportent d'une façon semblable à celle du glucose, ces deux sucres présentent cependant des différences suffisantes pour mériter une attention particulière. Dans les deux cas, avec des modalités variées, le phénomène que nous avons décrit sous le nom de « peptisation » est très intense, ce qui nous a permis d'étudier son mécanisme ;

7° De plus nous avons généralisé cette réaction à toute une série de sucres non réducteurs et réducteurs (galactose, arabinose, lactose, maltose, stachyose, raffinose) qui, essentiellement se conduisent comme le glucose, montrant ainsi le caractère de généralité de la précipitation cupro-barytique ;

8° Enfin, nous avons établi, comme fait nouveau, que cette réaction s'applique aussi aux polyols (mannitol, érythritol, inositol. glycérol, glycol) et que l'entraînement moins complet que celui des sucres, paraît d'autant plus marqué que le poids moléculaire est plus élevé.

CONCLUSIONS

Au point de vue théorique, le précipité obtenu par action du sulfate de cuivre et de la baryte sur une solution sucrée peut être considéré, lorsqu'il a fixé la quantité maximum de sucre, comme un complexe contenant dans un rapport constant de l'hydroxyde de cuivre et du sucre, complexe dont la stabilité est assurée grâce à la fixation d'une certaine quantité de baryte en équilibre avec la base restée en solution dans les eaux-mères.

Au point de vue pratique, on peut réaliser un entraînement maximum et, pour les sucres, pratiquement total quand en suivant le mode opératoire que nous avons fixé, on ajoute à la solution sucrée un grand excès d'eau de baryte et une quantité convenable de sulfate de cuivre, assez largement au-dessus d'un minimum qui dépend à la fois de la quantité du sucre et de sa nature (soit pour

le glucose, un maximum de 2,15 pour 1 gr. de ce sucre). De ce précipité il est facile, à l'aide de réactifs convenables, de régénérer le sucre et de l'obtenir en solution pratiquement pure.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bissinger. Uber Fällung des Traubenzuckers nach Salkowski-van Slyke, *Biochem. Zeitschr.*, 1926, t. **168**, p. 421-422.

2. Fleury (P.) et Boutot (L.). Etude du procédé de Lehmann modifié pour le dosage du glucose. Adaptation aux petites quantités de sucres réducteurs, *Journ. Pharm. Chim.* (7), 1922, t. **26**, p. 209.

Voi aussi Fleury (P.) et Boyeldieu (G.). Détermination de l'amidon dans les pains, *Ann. des Falsif.*, 1928, On y trouvera une description complète de la méthode.

3. Fleury (P.) et Marque (J). Etude de l'action de l'iodomercurate de potassium en milieu alcalin sur les polyols et les corps voisins. Applications analytiques, *Journ. Pharm. Chim.*, 1929, t. **10**, p. 241.

4. Fontès (G.) et Thivolle (L.). Recherches expérimentales sur le microdosage des substances glucidiques réductrices du sang, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1927, t. **9**, p. 353-445.

5. Frachini et Somazi. Détermination de la glycérine par le bichromate, *Boll. del. Indust. degli. oléi e dei grassi.* 1923. D'après Laurie, Glycerol and the glycol, 1 vol. Edit. *Chemical Catalog. Company* New-York, 1928, p. 239. .

6. Meillère (G.). Isolement des hydrates de carbone et des glucosides par précipitation au moyen de sels métalliques, *Journ. Pharm. Chim.* (5), 1907, t. **26**, p. 300.

7. Salkowski (E.). Uber die Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferoxydhydrate, *Zeitschr. für. physiol. chem.*, 1879, t. **3**, p. 79-97.

8. Van Slyke. Corps acétoniques de l'urine, *Journ. biol. chem.*, 1917, t. **32**, p. 464.

9. Yoshimoto. Uber die Fällbarkeit von Zurckerarten durch Kupferhydroxid, *Zeitschr. für. physiol. chem.*, 1908, t. **56**, p. 425-444.

(Travail du Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

NOTES DE LABORATOIRE

Sur quelques éthers-sels de l'acide lactique;

par **S. SABETAY.**

(8.3.1930.)

Ayant eu l'occasion de préparer divers éthers lactiques dont quelques-uns ne sont pas décrits dans la littérature, nous croyons utile de donner quelques détails sur leur mode de préparation et sur leurs propriétés. Nous nous sommes servis de la méthode courante, c'est-à-dire nous avons fait agir le chlorure d'acide sur l'éther lactique en présence de pyridine.

Phénylacétyl-lactate d'éthyle. — Dans une solution chloroformique anhydre contenant une mol. de lactate d'éthyle + une mol. de pyridine anhydre on ajoute par petites portions et en refroidissant une mol. de chlorure de phénylacétyle dissous dans un peu de chloroforme. Après avoir abandonné une nuit on lave à l'eau, au SO^4H^2 étendu, au bicarbonate et de nouveau à l'eau. On chasse le chloroforme et on distille deux fois. $Eb_6 = 144°,5$-$145°,5$; $n_D^{21} = 1,4880$. $D^{21} = 1,096$. R. M. calc. 61,94; tr. 62,05. Liquide de saveur amère.

Indice de saponification : $0^{gr},6622$, subst., exigent $55^{cc},50$ KOH/10, calc. pour $C^{13}H^{16}O^4$: $56^{cc},09$.

Cinnamoyl-lactate d'éthyle. — Même opération avec le chlorure de cinnamoyle. $Eb_6 = 172°,5$-$173°$. $n_D^{21} = 1,5374$; $D^{21} = 1,106$ Liquide épais, réfringent.

Indice de saponification : $0^{gr},5485$ subst., exigent 44,50 cc. KOH/10. calc. pour $C^{14}H^{16}O^4$; 44,21.

Acétyl-lactate de phényléthyle. — On acyle l'alcool phényléthylique au moyen du chlorure de l'acide acétyl-lactique. $Eb_6 = 144$-$147°$; $n_D^{22} = 1,4913$; $D^{22} = 1,099$. R. M. calc. 61,93. Tr. 62,25. $C^{13}H^{16}O^4$. Liquide incolore de saveur amère.

Acétyl-lactate de citronnellyle. — Même opération à partir du chlorure de l'acide acétyllactique et du citronnellol. $Eb_8 = 153°$; $n_D^{22} = 1,4479$. $D^{22} = 0,9647$. R. M. calc. 74,30; tr. 74.97. Liquide incolore, de saveur un peu amère, décolorant le brome chloroformique. $C^{15}H^{26}O^4$.

L'odeur des éthers décrits plus haut est faible.

(Laboratoire de recherches de la Parfumerie Houbigant,
Neuilly-sur-Seine.)

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1929

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. MEUNIER, THESMAR, G. URBAIN,

JOLIBOIS, rapporteur,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Les comptes de l'exercice 1929 se traduisent par un excédent de 16.765 fr. 19 des recettes sur les dépenses. Bien que ce résultat soit dû en partie à l'extrême prudence avec laquelle la Société est gérée, aux compressions de toute nature exercées sur les dépenses, il ne faut pas en déduire une prospérité excessive de la Société chimique de France. Cet excédent, très faible d'ailleurs, lorsqu'on le compare au budget total de 512.253 fr. 84 est dû surtout à ce qu'un nombre assez important d'extraits (100 pages de moins que l'année précédente) n'ont pu paraître par suite de l'incendie de l'imprimerie Paul Dupont. Cette situation a créé un retard qui doit être rattrapé dans l'avenir et dont les conséquences pèseront sur le prochain exercice.

Recettes. — Le total des recettes est de 512.253 fr. 84, en progrès sur celui de l'année précédente qui s'élevait à 508.414 fr. 09.

Droits d'entrée et cotisations. — 147.295 francs en progrès sur l'année précédente où ils s'élevaient à 132.450 francs. D'ailleurs c'est seulement sur le prochain exercice que le relèvement des cotisations se fera pleinement sentir.

Les rentes et l'intérêt des comptes courants qui représentent une partie importante des revenus de la Société s'élèvent cette année à 46.096 fr. 95 en léger progrès sur l'année passée où ils atteignaient 43.768 fr. 06.

Compte dit du *Bulletin*. — Les annonces sont en progrès sur l'année passée : 7.400 au lieu de 4.430. De même les abonnements

105.246 au lieu de 100.926. Par contre, notre fonds de librairie n'a rapporté que 14.500 fr. 05 au lieu de 25.016 fr. 75. La subvention pour extraits supplémentaires et celle de la Caisse des recherches scientifiques sont restées sensiblement les mêmes, mais il convient de déplorer la suppression de la subvention des affaires étrangères. Tout comptes faits l'ensemble de ce chapitre est en léger déficit sur l'année passée : 306.646 fr. 05 au lieu de 316.872 fr. 75.

Recettes extraordinaires. — Le rachat de cotisations est supérieur de 3.120 francs à celui de l'année précédente. Mais les tirages de titres n'ont rapporté que 895 fr. 84 au lieu de 3123 fr. 25. L'ensemble des recettes de ce chapitre s'élève à 12.215 fr. 84 au lieu de 15.323 fr. 28 pour l'année précédente.

Dépenses. — L'examen des dépenses fait ressortir surtout l'augmentation de deux chapitres et la diminution de l'un d'eux. Celui du loyer est passé de 3.000 à 4.385 francs. Celui des frais de propagande était de 3.614 fr. n'atteint cette année que 910 francs. D'autre part, les conférences dont le total correspondait à une dépense de 1.125 francs ont coûté l'an passé 8.395 francs. C'est là une grosse augmentation mais on ne saurait la critiquer car elle est le résultat d'une des formes d'activité les plus fécondes de la Société : c'est en effet grâce à cette somme que l'on a pu rémunérer, d'une manière bien modeste d'ailleurs, les conférenciers qui sont venus, certains de très loin, pour créer sur la valence en chimie un échange de vues et un courant d'idées des plus utiles. L'ensemble des dépenses se trouve donc en augmentation très nette sur l'année précédente puisqu'elles s'élèvent à 40.525 fr. 20 au lieu de 30.720 fr. 10. On peut constater que l'augmentation des frais généraux de la Société est supérieure à celle des recettes.

Quant au compte *Bulletin* l'impression est montée à 227.331 fr. 80 au lieu de 261.033 fr. 25, le papier à 62.089 fr. 05 au lieu de 52.072 fr. 10. Les autres chapitres ont peu varié sauf les frais de table qui ont diminué de 8.382 francs.

L'ensemble du compte *Bulletin* se monte à 435.425 fr. 80 au lieu de 471.155 fr. 70.

Cette diminution a pour cause l'incendie de l'imprimerie Paul Dupont qui a retardé *sine die* la publication d'un grand nombre d'extraits et de deux conférences. Sans cet accident, il est probable que le total des dépenses eût été au contraire très fortement supérieur à celui de l'an passé.

Au contraire le total général des dépenses fait apparaître un avantage en faveur de 1929 puisqu'il s'élève à 495.488 fr. 65 au lieu de 517.593 fr. 50.

Réserves. — Comme l'année précédente nous avons réservé 25.000 francs pour la table décennale ce qui porte à 159.678 fr. 10 le total de notre avoir disponible pour ce chapitre.

Les réserves pour les prix anciens sont restées sensiblement ce qu'elles étaient l'année passée. La Société chimique a reçu pour

mission de distribuer un nouveau prix dû à la générosité de M. Le Bel auquel il convient d'adresser toute l'expression de notre reconnaissance.

L'ensemble des réserves ne laisse comme somme réellement disponible que les 16.765 fr. 10 excédent de recettes et les 34.494 fr. 16 qui proviennent du Comité des industries chimiques constituant le reliquat du don généreux si utile qu'il nous a consenti et qui est venu sauver d'un moment difficile les finances de la Société.

Budget prévisionnel. — Nous avons légèrement modifié quelques chapitres de ce budget. Les recettes ont été augmentées de 36.500 fr. en tenant surtout compte des rentrées qui doivent provenir de l'augmentation des cotisations. Quant aux dépenses, elles n'ont subi de modifications sensibles qu'en ce qui concerne le loyer pour lequel une augmentation de 600 francs est prévue.

L'ensemble laisse disponible une somme de 396.500 francs pour la publication du *Bulletin* et de ses tables alors que le bon fonctionnement du journal exigerait une dépense d'au moins 450.000 francs.

Portefeuille. — Aucune opération n'a été faite cette année. Il y a simplement lieu de signaler que la somme de 895 fr. 84 qui figure aux recettes extraordinaires provient du bénéfice sur le remploi d'obligations sorties et remboursées au pair. Le portefeuille s'est donc enrichi de cette somme, puisque les obligations ne figuraient au bilan que pour leur valeur d'achat.

Nous vous prions, Messieurs, de bien vouloir accepter les conclusions du présent rapport. Nous vous demandons également d'exprimer toute notre gratitude à notre trésorier M. André Detœuf qui, depuis de nombreuses années, se dévoue à la Société en assurant d'une manière aussi éclairée que possible l'heureuse gestion de nos finances.

Le rapporteur : Jolibois.

COMPTES DE L'EXERCICE 1929

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations et droits d'entrée		147 295 »
Rentes sur l'Etat		43 892 0[illegible]
Intérêts des comptes courants		2 204 [illegible]
Compte du Bulletin :		
Annonces	7 400 »	
Abonnements	105 246 »	
Ventes d'années et numéros divers	14 500 05	
Subvention pour extraits supplémentaires	157 500 »	
Subvention de la Caisse des Recherches scientifiques	22 000 »	
		306 646 05

Recettes extraordinaires.

Rachats de cotisations	10 320 »	
Don anonyme	1 000 »	
Bénéfice sur remploi titres sortis aux tirages	895 84	
		12 215 84
Total des recettes		512 253 84

DEPENSES

Indemnité du Secrétaire général	3 000 »	
Appointements de l'Agent	6 000 »	
— du Bibliothécaire	2 000 »	
Loyer	4 385 »	
Service de la salle	754 »	
Contributions et assurances	606 30	
Conférences	8 395 »	
Gratifications diverses	1 280 »	
Frais de recouvrement, de correspondance, etc	4 600 80	
Impressions diverses	1 882 90	
Cotisation pour la Fédération nationale de Chimie	1 200 »	
Frais de propagande	910 »	
Reliure	2 241 25	
Droits de garde des titres	784 90	
Centenaire Schutzenberger	1 200 »	
Divers	1 382 05	fr. c.
		40 625 20
Réserves pour prix Adrian	2 000 »	
— — Schutzenberger	166 65	
— — Leblanc	250 »	
— — Ancel	600 »	
— Fondation Friedel :		
à distribuer	5 490 90	
à remployer	610 10	
— provenant rachat des cotisations	10 320 »	
		19 437 65
A reporter		60 062 85

			fr. c.
Report			60 062 85
Compte du Bulletin :			
Impression du *Bulletin* (factures Dupont)..		227 331 80	
(Dont 111 045 fr. 80 pour documentation et 28 639 fr. pour table annuelle.)			
Factures papier		62 089 05	
Dont 31 495 fr. 75 pour documentation et 7 085 fr. 20 pour table annuelle.)			
Frais d'expédition des Bulletins :			
Facture Dupont	19 946 15		
— Masson	13 279 05		
		33 225 20	
Abonnements aux périodiques............		14 262 50	
Honoraires des Rédacteurs :			
Rédacteur en chef.......	10 000 »		
Secrétariat de la rédaction..................	6 000 »		
Bulletin (documentation).	47 517 25		
Tables	10 000 »		
		73 517 25	
Annuité pour table décennale....		25 000 »	
			435 425 80
			495 488 65
Excédent de recettes			16 765 19
			512 253 84

RESERVES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1928.	1929.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1929.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1929.
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennales 1917-1926	134 678 10	25 000 »	» »	159 678 10
Réserve pour Bibliothèque.......	12 557 80	» »	» »	12 557 80
— Prix Schutzenberger.....	500 »	166 65	500 »	166 65
— — Adrian.............	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
— — Ancel.............	1 035 02	600 »	500 »	1 135 02
— — Leblanc............	250 »	250 »	» »	500 »
— — Lebel.............	» »	10 000 »	» »	10 000 »
Fondation Friedel :				
à distribuer.................	5 490 90	5 490 90	1 800 »	9 181 80
à remployer................	3 100 20	610 10	» »	3 710 30
Rachat des cotisations...........	7 105 11	10 320 »	» »	17 425 11
Comité des Industries chimiques.	34 494 16	» »	» »	34 494 16
	200 711 29	54 437 65	4 800 »	250 348 94
Excédent de recettes en 1929.....	» »	» »	» »	16 765 19
En caisse au 31 décembre 1929...	» »	» »	» »	267 114 13

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1930

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	160 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations	45 000	»
Abonnements Masson	100 000	»
Annonces	6 000	»
Subventions	157 500	»
Ventes d'années du *Bulletin*	14 000	»
Total des recettes	482 500	»

Dépenses

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	3 000	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
Secrétariat de la rédaction	6 000	»
Appointements de l'Agent	6 000	»
— du Bibliothécaire	2 000	»
Loyer	6 000	»
Service de la salle	750	»
Contributions et assurances	800	»
Conférences	16 000	»
Gratifications diverses	1 500	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	5 000	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	4 000	»
Abonnements aux journaux	15 000	»
Droits de garde	800	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	800	»
Prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
— Adrian	2 000	»
Réserve pour fonds Friedel	6 000	»
Total des dépenses	86 066	65

Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables .... 396 500 »

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 MARS 1930.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Abram Davidovitch ROSENFELD, Norman A. SHEPARD, Jules GUÉRON.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Arthur JORDAN, assistant à l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse, présenté par MM. BATTEGAY et LICHTENBERGER.

MM. Maurice BACHELET, ingénieur-chimiste E. P. C. I, licencié ès sciences physiques, 131. rue Belliaud, Paris (18e); Yves PIGUET, ingénieur-chimiste I. C. P., 76, boulevard de Versailles, à Saint-Cloud (Seine-et-Oise); Jean ALBAGNAC, licencié ès sciences, service des recherches de la Société Le Carbone à Gennevilliers (Seine); présentés par MM. DUFRAISSE et H. MOUREU.

Mlle Dinah ABRAGAM, assistante à la Faculté de Médecine, 50, avenue Henri-Martin, à Paris ; présentée par MM. SANNIÉ et TIFFENEAU.

M. TALKATCHEFF, professeur de chimie à l'Institut Forestier, Naberejnaia Dving, 9, à Arkhangel, présenté par MM. TISTCHENKO et OUMNOF, et Mme VENUS-DANILOWA.

M. Panagiotio CHIARIS, licencié ès sciences chimiques, Institut du raisin de Corinthe à Pyrgos (Grèce), présenté par MM. FOURNEAU et SCHŒN.

M. Georges BROOKS, ingénieur-chimiste, Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur; présenté par M. G. BERTRAND et M. MACHEBŒUF.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Conférences d'actualités scientifiques et industrielles (*Editeur* : HERMANN et Cie).

Recueil d'exposés sur les ondes et corpuscules, de Louis de BROGLIE (*Editeur :* HERMANN et Cie).

Introduction à l'étude de la mécanique ondulatoire, de Louis de BROGLIE (*Editeur :* HERMANN et Cie).

Un pli cacheté (n° 530) a été déposé par M. R. QUÉLET, à la date du 27 mars 1930.

Sur quelques complexes organiques du vanadium trivalent.

Comme suite à une étude faite autrefois par André Job et P. Goissedet sur les manganitartrates (1), André JOB et Albert SAINT-MAXEN ont cherché à faire entrer le vanadium trivalent dans des complexes du même genre.

En réalité, on ne parvient pas à retrouver dans ces conditions, la variété de complexes qui caractérise le manganèse et, en particulier, l'association de 2 molécules de tartrate alcalin autour d'un atome de manganèse.

On obtient néanmoins un produit défini qui, dans le cas des tartrates alcalins, est un vanaditartrate, et dont les propriétés méritent d'être signalées.

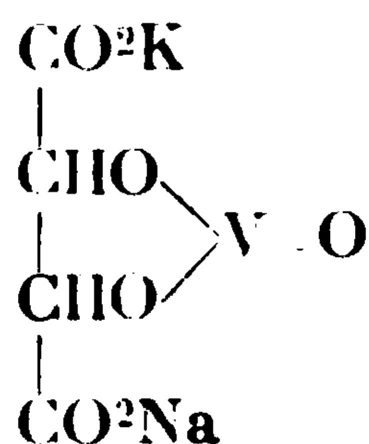
Partant du trichlorure de vanadium VCl^3, obtenu par décomposition de VCl^4 à basse température, on prépare, à l'abri de l'oxygène, sous l'action du carbonate de potassium, un hydrate vert olive $V(OH)^3{}_x$ lequel, dissous dans le sel de Seignette, donne un complexe d'un beau vert dont la couleur rappelle les solutions de sel de nickel. Ce complexe n'est pas stable sous l'action de la chaleur; on peut néanmoins l'isoler en évaporant sa solution dans le vide sec. La poudre ainsi obtenue s'oxyde spontanément à l'air. Le sel d'argent correspondant, mieux défini et plus stable, répond à la formule brute :



$$C^4O^6H^2.Ag^2.V(OH)$$

montrant la combinaison d'une molécule d'hydrate avec une molécule de tartrate alcalin.

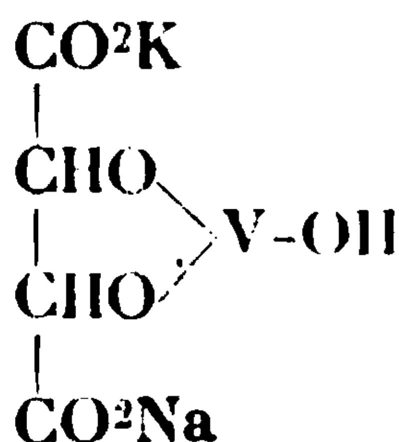
Le complexe susceptible de se former à partir de deux molécules tartriques n'existe pas ici, car l'addition d'un excès de tartrate alcalin ne modifie pas le spectre d'absorption. Par contre, l'oxydation à l'air donne très facilement un vanadyltartrate, corps déjà étudié par G. A. Barbieri (2) répondant à la formule :



et que l'on peut extraire de la liqueur en cristaux renfermant $2,5H^2O$ de cristallisation.

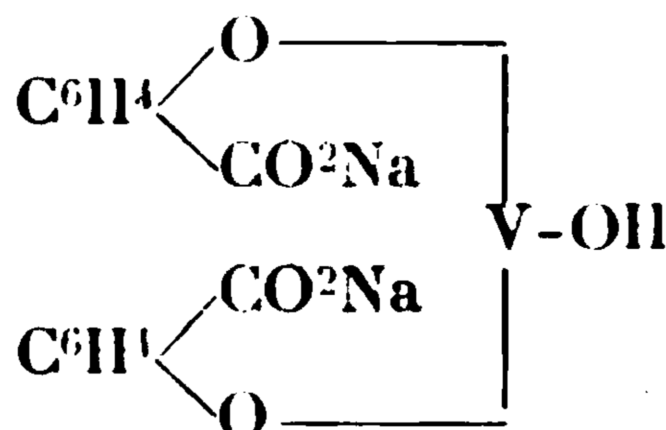
(1) *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 265.
(2) *C. R.*, t. **159**, p. 1427 (1914, t. 2).

Le vanaditartrate a conséquemment pour formule :



C'est un autoxydateur remarquable, provoquant, en particulier, l'oxydation induite de l'alcool. On observe, dans ces conditions, une fixation d'oxygène double de celle qui correspond à l'oxydation du V seul et on vérifie très aisément la loi du mi-partage (3).

Des observations analogues peuvent être présentées à propos des complexes du vanadium trivalent avec les sels alcalins des acides phénols. En particulier on peut préparer un vauadisalicylate de sodium, de formule :



jouissant de propriétés identiques.

Un mémoire relatif à cette communication sera ultérieurement présenté,

---

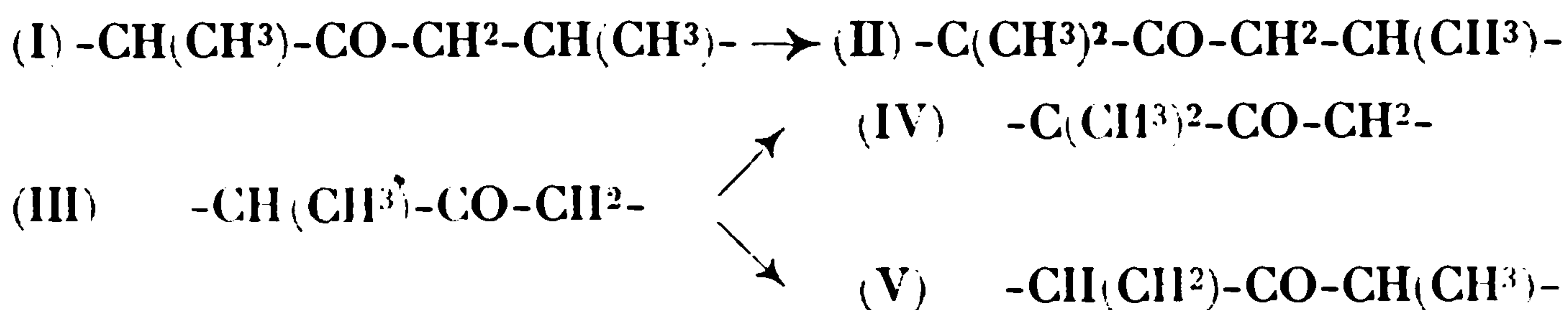
Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 15 MARS 1930.

Phénomènes d'orientation chez les cyclohexanones.

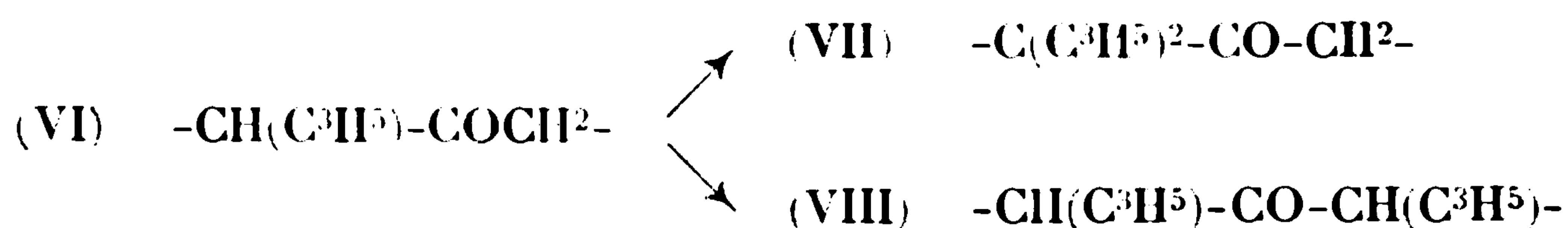
MM. R. Cornubert et R. Humeau ont montré précédemment (*Bull.*, 1929, t. **45**, p. 589) que la méthylation de la β.α'-diméthylcyclohexanone I par la méthode à l'amidure de sodium ne donne que le dérivé dissymétrique II; par contre, MM. A. Haller et R. Cornubert (*Bull.*, 1927, t. **41**, p. 367) ont établi que l'α-méthylcyclohexanone III fournit un mélange de 85 0/0 de dérivé dissymétrique IV et de 15 0/0 de dérivé symétrique V :

(3) André Job, *C. R.*, 1898, t. **127**, p. 100 ; *Ann. Chim. Phys.* [7], 1900, t. **20**, p. 207



De plus MM. R. Cornubert et R. Humeau (*loc. cit.*), allylant la β-méthylcyclohexanone, n'ont trouvé, dans la cétone diallylée, qu'un dérivé dissymétrique qui doit être de type II.

MM. R. Cornubert et A. Maurel ont par suite examiné l'allylation de la monoallylcyclohexanone VI et ont trouvé que la diallylcyclohexanone formée contient 86 0/0 de dérivé dissymétrique VII et 14 0/0 de dérivé symétrique VIII :



L'allylation de l'α-allylcyclohexanone, en utilisant le bromure d'allyle, conduit donc à un mélange de même composition que celui obtenu par méthylation de l'α-méthylcyclohexanone, et il est établi aussi, et ceci pour la deuxième fois, que le groupe méthyle en β a une influence très nette dans les phénomènes d'orientation (contrairement à ce qui avait été dit tout d'abord). Ces conclusions représentent le résultat expérimental sans considération du processus de sodation et sont données en admettant qu'aucune cause de transposition n'intervienne.

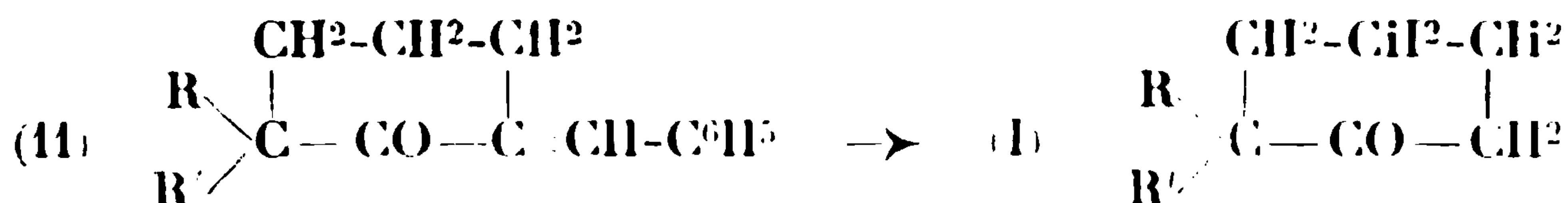
De plus, pour établir si des phénomènes différents d'orientation régissent la disodation directe, les auteurs ont préparé une diallylcyclohexanone en traitant 1 mol. de cyclohexanone par 2 mol. d'amidure et 2 mol. de bromure d'allyle. Cette nouvelle diallylcyclohexanone contenait 89 0/0 de cétone VII et 11 0/0 de cétone VIII. On peut dire que les deux diallylcyclohexanones étudiées avaient la même composition. Les phénomènes d'orientation par disodation directe sont donc les mêmes que lors de la sodation de la monoallylcyclohexanone. Ceci semblerait indiquer qu'un troisième mode possible d'alcoylation, l'action sodante du dérivé monosodé sur la cétone monoallylée ou cours de l'allylation, n'existe pas ou est identique, quant au phénomène d'orientation, aux effets directs.

L'analyse de la cétone diallylée a été faite en hydrogénant catalytiquement et traitant la cétone dipropylée par l'aldéhyde benzoïque et l'acide chlorhydrique, ce qui a fait isoler d'une part la benzylidénique de l'α.α-dipropylcyclohexanone F. 47°,5 et d'autre part la tétrahydropyronique de l'α.α'-dipropylcyclohexanone F. 127°,5. Cette dernière cétone ($Eb_{15}=$ 115-115°,5. $d_{14}=0,8955$, $n_D^{14}=1,4581$. R. M. tr. 55,47, th. 55,43) a été obtenue pure, par allylation de l'α-propylcyclohexanoneoxalate d'éthyle, saponification et hydrogénation de l'α-propyl-α'-allylcyclohexanone ($Eb_{12}=$ 108-109°, $d_{15}=0,9122$, $n_D^{15}=1,4691$. R. M. tr. et th. 54,96).

L'étude de ces phénomènes est poursuivie.

Régénération des cyclohexanones à partir de leurs benzylidéniques.

L'alcoylation des cyclohexanones par la méthode de A. Haller à l'amidure de sodium, donnant généralement des mélanges riches en dialcoylcyclohexanones dissymétriques I et conduisant ainsi facilement aux benzylidéniques de ces dernières, M. Cornubert a étudié systématiquement la régénération des cétones à partir de ces substances sous l'influence d'un alcali en solution alcoolique :



Il a examiné d'abord la préparation de l'α.α-diméthylcyclohexanone, puis, avec M. Borrel, celle de l'α-méthylcyclohexanone en utilisant soit la potasse, soit la soude, en faisant varier la concentration en alcali, la durée du chauffage et le titre de l'alcool. Le meilleur mode opératoire a été le suivant : chauffer 15 gr. de benzylidénique avec 80 cc. d'alcool ordinaire contenant 15 gr. de potasse pendant 1 h. 1/2. Ces deux cétones, isolées par distillation fractionnée, ont été obtenues avec les rendements respectifs de 20 et 18 0/0.

Utilisant ce mode opératoire, M. Cornubert a alors préparé l'α.α-méthylbenzylcyclohexanone qui a été isolée par distillation fractionnée avec un rendement de 21 0/0. Constantes : $Eb_{27} = 178°$, $d_{15} = 1,034$, $n_D^{15} = 1,5385$. R. M. tr. 61,15. Calc. 61,06. Cette cétone ne contenait pas d'isomère symétrique ; il n'y a donc pas de transposition au cours de l'action de la potasse sur la benzylidénique.

Finalement MM. Cornubert et Maurel ont étudié l'influence de l'alcool employé en conservant le mode opératoire précédent et en utilisant la benzylidène-α-méthylcyclohexanone. Ils ont observé que l'alcool méthylique laisse la benzylidénique inaltérée, que l'alcool isobutylique ne donne qu'un rendement en cétone bien inférieur à celui connu avec l'alcool éthylique, et engendre une petite quantité d'un autre corps de point d'ébullition plus élevé, enfin que l'alcool amylique fournit aussi la cétone avec un très mauvais rendement en donnant naissance à des quantités assez importantes d'un corps distillant aux environs de 110° sous 22 m.

Revenant alors à l'emploi de l'alcool éthylique, MM. Cornubert et Maurel ont réalisé la régénération de l'α.α-dipropylcyclohexanone. Du produit brut, la cétone a été extraite par sa semicarbazone F. 177-178°. La cétone obtenue par hydrolyse présentait les constantes suivantes qui sont celles trouvées par Meerwein (*Lieb. Ann.*, 1919, t. **419**, p. 163) : $Eb_{18} = 120\text{-}121°$, $d_{15,5} = 0,9086$, $n_D^{15,5} = 1,4639$. R. M. tr. 55,26 th. 55,43. Rendement 19 0/0. De plus, dans les têtes de la cétone brute, la semicarbazide a permis d'isoler une autre semicarbazone F. 204-205° dont l'étude n'est pas encore faite.

Cette méthode paraît donc avoir au moins quelque généralité.

M. Bourion, au nom de M. Rouyer et au sien, expose les résultats de leurs recherches, relatives à la détermination ébullioscopique des équilibres moléculaires de la résorcine, dans les solutions aqueuses de chlorure de potassium.

Il y a pour chaque solution de chlorure de potassium de teneur déterminée en sel par rapport à l'eau une constante ébullioscopique définie.

Cette constante a été déterminée par la méthode des premiers passages par zéro.

Aux basses concentrations, il y a équilibre entre molécules simples et doubles de résorcine, et aux concentrations plus élevées, équilibre entre molécules simples et triples, comme dans l'eau: mais, les domaines respectifs commencent en général à des concentrations plus faibles que pour l'eau.

La constante ébullioscopique, plus élevée que dans l'eau, est d'autant plus grande que la concentration est plus grande. L'association est plus grande que dans l'eau, dans les mêmes conditions.

La théorie thermodynamique du phénomène montre, que sous certaines conditions, vraisemblablement réalisées, la constante ébullioscopique devrait être la même que pour l'eau. On explique l'origine de ce désaccord, en admettant une fixation de l'eau par le sel, celle-ci étant adsorbée par les ions.

M. Rouyer recherche par voie cryoscopique la nature du sel double formé entre le Cl^2Cu et le ClK en solution aqueuse.

Dans ces conditions de température, le sel stable est, d'après les études de Meyerhoffer, de la forme Cl^2Cu, 2ClK. Ce sel n'a pu être mis en évidence par voie cryoscopique. La méthode utilisée semble en défaut lorsque le sel, dont la molécule entière engendre l'ion complexe, est dissocié ioniquement d'une façon marquée, comme l'est le chlorure cuivrique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 47. — Phénomènes manifestés au contact des huiles par le verre effleuri et mettant en évidence ce défaut du verre; par M. Paul WOOG.

(14.3.1930.)

On sait qu'en dehors des différences de teusious moléculaires, le verre peut présenter des irrégularités superficielles décelées par certains phénomènes.

Déjà, au moyen d'un simple frottement dirigé, suivi d'un traitement par une solution colorante, on peut observer la couche de

Beilby, l'anisotropie résidant alors dans une épaisseur de 0,3 μ environ (1).

Mais, plus souvent, la modification superficielle est sous la dépendance d'une altération provoquée par le contact d'une atmosphère humide qui entraîne l'efflcurissage du verre (2). Généralement ces phénomènes sont plus intenses à l'intérieur qu'à l'extérieur des récipients (3). La décomposition du verre peut être assez marquée (irisation des verres antiques) ou n'être pas apparente.

Nous-même avons montré que l'état d'altération superficielle du verre était en liaison avec la plus ou moins grande conductibilité offerte aux courants de haute tension (4).

Enfin, on a signalé que, sous l'influence des vibrations déterminées par les ondes sonores à haute fréquence, il se détachait des parois des récipients de petites particules de verre s'émulsionnant dans les liquides qui les baignent (5).

Nous avons constaté que des altérations superficielles du verre, même très faibles, pouvaient facilement être rendues observables lorsque les parois étaient baignées de liquides, tels que les huiles, s'insinuant, grâce à leur faible tension interfaciale, parmi les fissures amorcées aux surfaces. Dans ces conditions, les fines pellicules de silice résultant de l'efflcurissage, se trouvent détachées de la masse du verre par le coin liquide qui pénètre dans les interstices, et mises en suspension dans l'huile. De plus, ces particules de silice, désormais libres, peuvent devenir beaucoup plus visibles si l'huile est hydratée.

Les essais ont été effectués dans des bouteilles carrées de 125 cc. moulées en verre dit « de Normandie », verre assez fusible, mais couramment employé pour la fabrication des flaconnages de pharmacie, parfumerie, etc... Aucune irrégularité sensible n'apparaissait à l'examen de ces flacons, parfaitement transparents. Des essais ont été faits également sur des flacons montrant de légers défauts.

On a utilisé du matériel ayant simplement été en contact avec l'atmosphère humide, sans aucun traitement, et des récipients préalablement lavés à l'eau distillée, égouttés et séchés à 50°.

Les huiles mises en œuvre ont été :

A. — Une huile minérale pure saturée, de densité $D_4^{15} = 0,8750$ et possédant un coefficient de viscosité absolue de 0,1451 à 49°,4.

B. — Une huile animale pure : huile de pied de mouton présentant une acidité libre de 1,17 0/0 exprimée en acide oléique.

C. — Une huile minérale saturée, activée par 5 0/0 de triglycérides et une petite proportion d'acides gras libres (acides stéarique, palmitique, oléique, etc ..) représentant 1 0/0 exprimés en acide oléique.

(1) H. Zocher et Coper, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1928, t. **132**, p. 295.
(2) Cf. entre autres, A Germann, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1921. t. **43**, p. 11.
(3) K. L. Ford, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1922, t. 5, p. 837. — P. Nicolardot, *Chim. et Ind.*, 1923, t. 9, p. 242/70 T.
(4) P. Woog, *C. R.*, 1923, t. **66**, p. 1797.
(5) W. T. Richards, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1724.

Ces trois huiles étaient employées anhydres, ayant été desséchées à 60° dans le vide, ou au contraire additionnées d'une trace d'eau, quantité juste suffisante pour laisser apparaître un léger trouble lorsqu'on soumet l'huile à de basses températures. Pour les huiles saturées, cette proportion d'eau peut être de l'ordre de 1/40.000 (6).

Les huiles étaient introduites dans les flacons, puis ceux-ci bouchés et capsulés étaient abandonnés plusieurs semaines à la température ambiante ou maintenus à 50-60° pendant trois heures; après quoi les flacons étaient soumis à une température de 5° à 10°.

1°. — *Essais effectués avec les huiles anhydres.*

Huile A. — Le contenu des flacons ne semble pas changer sensiblement d'apparence; le liquide reste clair et on n'observe que de rares chapelets de particules siliceuses visibles à la loupe.

Huile B. — Au bout de 24 ou 48 heures, on constate la présence de particules siliceuses en petite quantité. Peu à peu ces particules se sédimentent.

Huile C. — Dès le début du refroidissement apparaissent de fines particules de silice qui nagent dans le liquide, toutefois la proportion de matières solides n'augmente que lentement: le volume final rassemblé au bout d'une quinzaine de jours au fond des flacons est peu important et n'occupe qu'un faible volume.

Dans ces trois catégories d'essais, les manifestations sont un peu plus importantes dans les flacons bruts que dans les flacons ayant subi un lavage préalable.

2° *Essais effectués avec les huiles hydratées.*

Huile A et B. — D'une manière générale, les phénomènes observés sont analogues à ceux qui se produisent dans les huiles anhydres, mais ils sont beaucoup plus marqués. Toutefois, dans l'huile B, on note la formation de flocons blanchâtres autour des grains de silice.

Huile C. — Dès que les flacons sont soumis à une basse température on voit apparaître une suspension de pellicules siliceuses. celles-ci augmentent rapidement de volume et gagnent peu à peu le fond du flacon. Au bout d'une quinzaine de jours la sédimentation est totale et représente un volume parfois important d'une matière floconneuse blanchâtre.

Les phénomènes sont identiques dans les flacons bruts et dans les flacons lavés : ils sont un peu plus marqués dans les premiers.

Il apparaît donc que les huiles soulèvent et arrachent d'abord les particules de silice libérées par l'effleurissage, puis que ces grains de silice, qui entraînent peut-être quelques traces alcalines, servent de noyaux pour la condensation de l'humidité renfermée dans les huiles. L'étude que nous avons faite antérieurement de ces phénomènes (*loc cit.*) par les courants de haute tension, a en effet,

(6) P. Woog, *C. R.*, 1923, t. **128**, p. 207.

montré que l'eau présente dans les huiles même à l'état de traces, se séparait et se fixait sur la couche alcaline dès que l'abaissement de la température correspondait à une tension de vapeur permettant la formation d'hydrates plus riches en eau. D'ailleurs, si on réchauffe un flacon d'huile hydratée renfermant un dépôt de flocons siliceux, on voit disparaître la plus grande partie du trouble, mais celui-ci réapparaît si on refroidit à nouveau les flacons. L'analyse du dépôt a montré qu'il renfermait bien de la silice.

Dans le cas de l'huile C, les phénomènes sont rendus beaucoup plus apparents en raison de la présence des molécules actives qui permettent la constitution de rassemblements moléculaires actifs groupés autour des centres siliceux et qui nagent au sein de la masse des molécules saturées inactives.

De nombreux moyens de nettoyage ont été essayés sans succès pour éviter la formation de dépôts siliceux : lavages chimiques aux acides, aux alcalis, etc...; séchage rapide, à chaud et dans le vide; traitements mécaniques tels que grattage au moyen de grains de plomb, de sable, de chaîne métallique, etc... Dans tous les cas l'arrachement de silice s'est produit dans les flacons lavés, séchés et remplis d'huile. Nous n'avons obtenu une protection efficace de la paroi de verre qu'en recouvrant celle-ci d'un vernis protecteur cellulosique convenable.

(Laboratoire Central de la Compagnie Française de Raffinage.)

N° 48. — Sur la constitution des halogénures de cyanogène (I). Quelques réactions du chlorure et de l'iodure de cyanogène; par M. Enrique V. ZAPPI.

(19.3.1930.)

Les formules généralement admises pour représenter les halogénures de cyanogène sont :




$$X\text{-}C{\equiv}N \qquad\qquad X\text{-}N{=}C$$

l'une où l'existence de l'halogène est évidente taudis que dans l'autre elle est dissimulée dans la molécule.

C'est ainsi que le nitrate d'argent ne réagit pas, ou réagit d'une manière très faible avec l'iodure de cyanogène dissous dans l'eau, l'alcool, l'éther ou le chloroforme.

Dans les traités généraux (1) on attribue aussi ces propriétés au chlorure de cyanogène, mais j'ai pu constater que, si la réaction ne se produit pas immédiatement, après quelques minutes il se forme un précipité qui augmente rapidement et qui, au bout de deux ou trois heures, contient tout le chlore du ClCy à l'état de AgCl.

(1) Beilstein, *Handbuch der Organischen Chemie*, 3 Aufl., t. 1, p. 1433; 4 Aufl., t. 3, p. 39.

Le ICy, nonobstant son manque d'activité avec le NO^3Ag, est dans des solutions acides, complètement dissocié :



$$ICy + HCl = ClI + HCy$$



$$ICy + HI = I^2 + HCy$$

avec son iode à l'état de cation I^+ puisque traité avec KOH il donne de l'iodate et avec KI dégage quantitativement tout son iode, tandis que le reste Cy forme du cyanure de potassium.

Le ClCy, si réactif avec les sels d'argent, ne donne lieu à aucun dégagement de chlore quand il est traité avec du HCl, de même qu'il ne forme pas de chlorate ni de cyanure avec KOH ce qui démontre que, malgré l'affirmation du Beilstein, son chlore a le caractère de l'anion Cl^- commun aux chlorures métalliques.

En essayant la réaction des cyanures, par l'action du mélange ferroso-ferrique, j'ai pu constater que le ICy donnait un précipité très abondant de bleu de Prusse, tandis que, avec le ClCy, la réaction était complètement négative.

Ces faits semblent indiquer que les deux halogénures ont une constitution distincte de celle qui est généralement admise, c'est-à-dire, le ClCy serait un dérivé de la forme iso-nitrilique ou carbylaminique tandis que le ICy aurait une vraie constitution nitrilique :



$$Cl\text{-}N{=}C \quad \text{ou} \quad Cl\text{-}N{\equiv}C$$

Chlorure de cyanogène.



$$I\text{-}C{\equiv}N$$

Iodure de cyanogène.

Dans le ClCy, étant donné son caractère de dérivé chloré de l'azote, le Cl doit être réactif avec le NO^3Ag, alors que le I du ICy est dissimulé dans la molécule par sa liaison avec le carbone.

Respectivement, la réaction des cyanures est négative avec le ClCy parce qu'il ne contient pas le véritable groupe cyanogène qui donne lieu à la formation du bleu de Prusse dans le ICy.

De ces simples expériences il découle aussi qu'il est très difficile d'expliquer la coexistence en équilibre des formes nitrilique et iso-nitrilique de l'acide cyanhydrique et des halogénures de cyanogène :



$$X\text{-}C{\equiv}N \rightleftarrows X\text{-}N{=}C$$

parce que si elle était possible le ClCy devrait donner quelque petite réaction de cyanure, tandis que le ICy devrait précipiter franchement avec les sels d'argent.

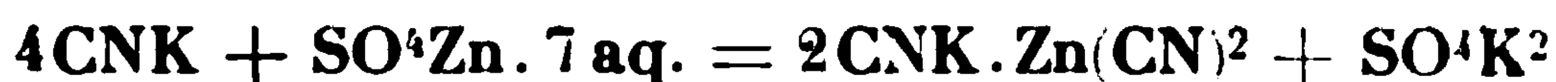
Partie expérimentale.

Comme les réactions essayées sont très sensibles il est nécessaire de se procurer des produits purs afin de n'arriver à des résultats contradictoires.

Le ClCy a été préparé en nous basant sur le procédé de Held (2)

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 290.

par saturation d'une solution de cyanure double de Zn et K par du chlore, et j'ai pu trouver que les résultats sont meilleurs en employant les réactifs dans les proportions qui répondent à l'équation :



$$4CNK + SO^4Zn.7aq. = 2CNK.Zn(CN)^2 + SO^4K^2$$

que dans celles que donne le mémoire original.

Voici le procédé suivi. On prépare deux solutions, de 40 gr. CNK l'une et de 44 gr. $SO^4Zn.7aq.$ l'autre, chacune dans 400 cc. d'eau.

Les solutions sont mélangées, ce qui produit un précipité blanc, le liquide est refroidi vers 0° et saturé lentement avec du Cl pur et lavé à l'eau, jusqu'à ce que tout le précipité soit dissous.

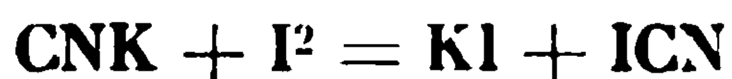
Si le liquide a une couleur jaunâtre, on détruit ce petit excès de Cl en ajoutant par petites portions une solution de CNK à 10 0/0 jusqu'à décoloration. Alors le ballon est chauffé au B.-M. et le ClCy commence à se dégager.

Le gaz est purifié en le recueillant dans un autre ballon qui contient une suspension de 5 gr. d'oxyde de Zn et de 5 gr. de carbonate de chaux dans 600 cc. d'eau refroidie à 0° où le ClCy se dissout et se purifie des HCl et HCN qu'il peut entraîner.

Après 12 heures de contact la solution est chauffée vers 20-30° et le ClCy qui se dégage est condensé dans un tube à gaz refroidi à — 10° après avoir été séché par son passage dans une série de tubes avec du $CaCl^2$ en grains.

Analyse. — Subst., 0gr,2123; AgCl, 0gr,4945. — Trouvé: Cl 0/0, 59,71. — Calculé pour ClCN : Cl 0/0, 57,68.

Le ICy fut préparé en suivant la réaction de Liebig (3).



$$CNK + I^2 = KI + ICN$$

Une solution de 28 gr. de CNK dans 80 cc. d'eau est introduite dans une boule à robinet où elle est additionnée de 100 gr. de I, par portions de 5 gr. en attendant chaque fois que la première soit complètement disparue avant d'y ajouter une nouvelle portion.

Quand on a fait réagir 80 gr. de I, il commence à se former un précipité blanc qui, en arrivant aux 100 gr. de I, se prend en une masse semi-liquide blanche.

On laisse refroidir le tout, et on extrait ensuite la masse avec trois portions de 100, 80 et 60 cc. d'éther sulfurique. Le ICy passe dans l'éther et la solution est évaporée dans le vide, sans chauffer, jusqu'à ce que le résidu soit transformé en un magma cristallin. Ce résidu est dissous dans la quantité juste d'alcool à 96°, de façon à obtenir une solution presque saturée, qui est filtrée dans un flacon d'Erlenmeyer et additionnée de la quantité d'eau nécessaire pour produire un trouble permanent. Au bout de 24 heures il s'est formé une jolie cristallisation de ICy, que l'on essore et lave avec de l'eau sur un Buchner et que l'on fait sécher sur du $CaCl^2$.

(3) *Organ. Chem.*, t. 1, p. 179.

Les cristaux secs sont resublimés, et le ICy se présente alors en forme d'aiguilles blanches, soyeuses, très fines et volatiles, P. F. : 140° (en tube fermé).

Analyse. — Subst., $0^{gr},1118$ versés dans 15 cc. KI $n/2$ et 10 cc. HCl $n/2$. Employé pour décolorer $S^2O^3Na^2$ $n/10$ $14^{cc},6$. — Trouvé : ICN $0^{gr},1116$ soit 99.9 0/0.

Poids moléculaire (Cryoscopie). — Subst., $0^{gr},3102$. Benzène $22^{gr},05$, $0°,50$. — Trouvé : 157. — Calculé pour ICN : 152,94.

Réaction du ClCy avec le NO^3Ag. — Une solution à 3 0/0 de ClCy dans de l'eau, alcool, éther ou chloroforme, précipite presque immédiatement avec des solutions $n/10$ de NO^3Ag dans de l'eau ou de l'alcool. Les solutions alcooliques de NO^3Ag se montrent plus actives que celles aqueuses.

En général les solutions les plus vieilles de ClCy précipitent le plus rapidement.

Décomposition quantitative. — $1^{gr},566$ de ClCy dissout dans 100 cc. d'alcool à 96°, sont additionnés d'une solution de 10 gr. de NO^3Ag dans 100 cc. d'alcool à 80°. Il se produit, presque immédiatement un précipité blanc, caséeux, qu'on laisse reposer dans l'obscurité. Deux heures après il est filtré, lavé à l'eau, séché et pesé, donnant : $3^{gr},9945$. Le même précipité lavé avec du NO^3H dilué, lavé à l'eau, séché, donne : $3^{gr},5812$ de AgCl. Calculé pour $1^{gr},566$ de ClCy : $3^{gr},650$ c'est-à-dire que dans deux heures il a cédé plus de 98,3 0/0 de son chlore à l'état de AgCl.

L'excès observé dans la première pesée doit correspondre à du cyanate d'argent, étant donné sa solubilité dans l'acide nitrique.

Les eaux de réaction, dépouillées de l'excès d'argent par du HCl, et évaporées laissent un résidu de nitrate d'ammonium.

Réaction du bleu de Prusse. — Les solutions de ClCy dans l'eau, l'alcool, l'éther ou le chloroforme, qu'elles soient fraîches ou vieilles de plusieurs semaines, additionnées de solution de KOH et du mélange de sulfate ferreux et chlorure ferrique (ou alternativement, du mélange ferroso-ferrique et de la solution de KOH) et quelques instants après avec du HCl, ne donnent aucun précipité de bleu de Prusse et la solution reste limpide et d'une couleur jaune brunâtre.

Réactions du ICy. — Ses solutions dans les mêmes dissolvants employés pour le ClCy, ne se trouvent que quelques heures après être mélangées avec du NO^3Ag aqueux ou alcoolique.

La lumière active la décomposition.

Les solutions vieillies précipitent un peu plus rapidement.

Réaction du bleu de Prusse. — Dans les mêmes conditions que pour le ClCy, les solutions de ICy dans tous les dissolvants cités, donnent un très abondant précipité de bleu de Prusse.

(Departamento de Quimica Organica Facultad de Quimica y Farmacia La Plata, Argentina.)

N° 49. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitro-benzylidène-acétals. V. (1). (Tri-o-nitro-benzylidène-sorbite); par Ioan TANASESCU et Eugen MACOVSKI.

(26.2.1930.)

Dans une note antérieure (1), on a montré le comportement photochimique de la tri-*o*-nitro-benzylidène-mannite. En poursuivant ces recherches, nous avons étudié à ce point de vue, la tri-*o*-nitro-benzylidène-sorbite.

Nous avons synthétisé cet acétal cyclique par la condensation de l'*o*-nitro-benzaldéhyde avec la sorbite, à l'aide de l'acide sulfurique 75 0/0 (1 : 1 en volumes).

Des considérations théoriques, analogues à celles faites à l'occasion de l'étude de la tri-*o*-nitro-benzylidène-mannite (1), nous avertissent sur la possibilité d'existence de plusieurs isomères. (Voir la partie expérimentale.)

En effet, par des recristallisations fractionnées dans l'alcool éthylique, on a isolé deux substances isomères (voir les analyses élémentaires) l'une à P. F. 212-215° et l'autre à P. F. 142-146°. Pour cette dernière on a déterminé aussi le poids moléculaire par cryoscopie et on l'a trouvé très voisin de celui qui correspond à un triacétal.

Pour le moment, il nous semble impossible de préciser, sans ambiguité, la nature de cette stéréoisomérie. Quant aux possibilités théoriques, nous renvoyons à nos mémoires antérieurs (1).

En ce qui concerne le comportement photochimique de cet acétal, il est tout à fait analogue à celui de la tri-*o*-nitro-benzylidène-mannite.

En effet, l'acétal, soit en solution benzénique, soit en solution chloroformique, subit une isomérisation sous l'action de la lumière et se transforme en un dérivé nitrosé qui, après plusieurs recristallisations dans le benzène, atteint un P. F. d'environ 140° avec préalable ramollissement. La substance se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Il est intéressant d'observer que les deux acétals isomères mènent, par l'insolation, au même produit photochimique. La seule différence est que l'acétal à P. F. 146° s'isomérise sous l'influence de la lumière avec une vitesse beaucoup plus grande que son isomère à P. F. 215°.

A ce point de vue, le comportement est absolument analogue à celui des acétals *o*-nitrés, isomères, de l'érythrite (2). On peut admettre dans ce cas aussi le mécanisme d'isomérisation que nous avons donné dans le cas de l'érythrite (2).

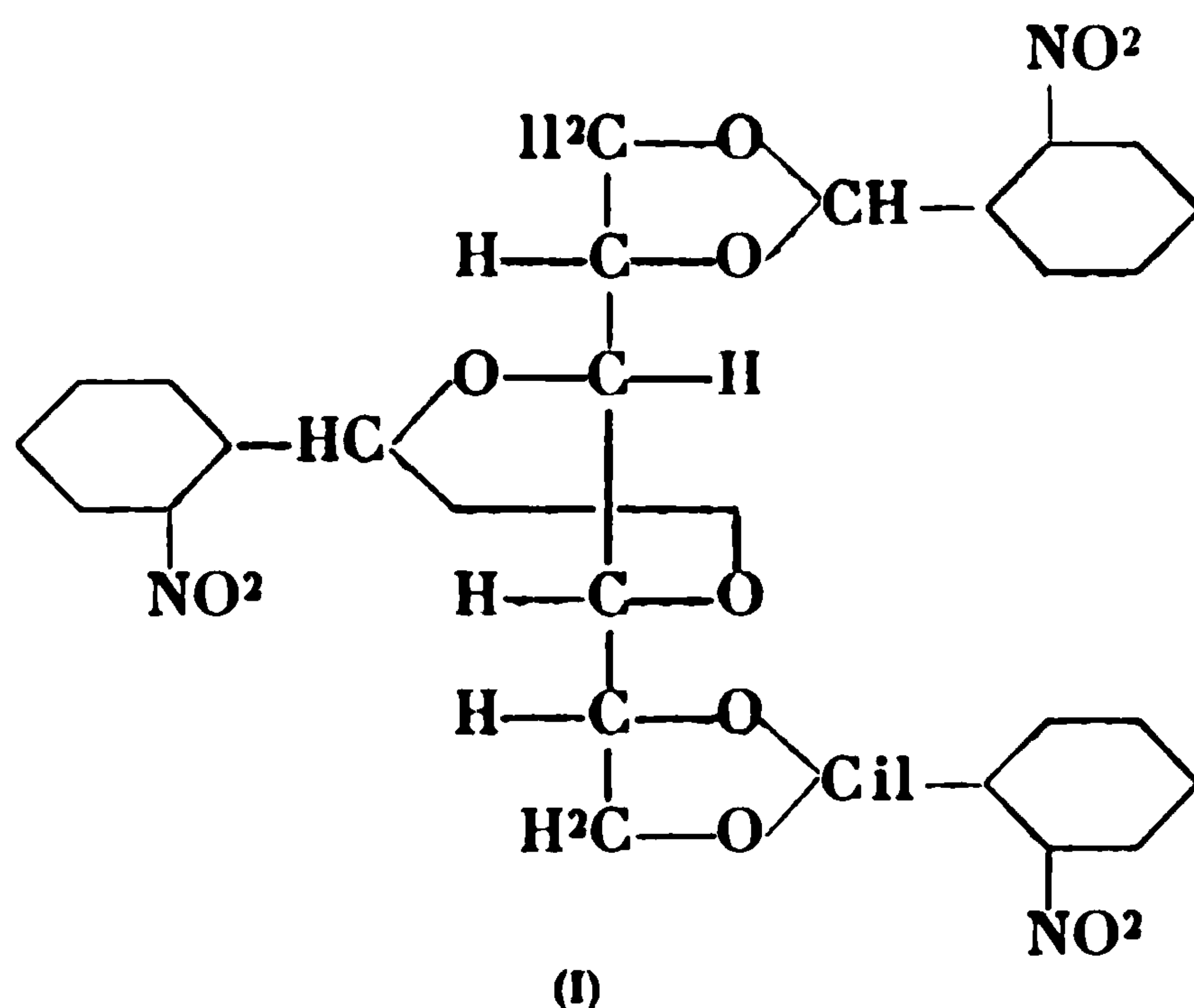
Quant à la constitution du produit photochimique, elle dépend, évidemment, de la constitution de l'acétal initial.

(1) Voir la note IV. Ce *Bulletin*, 1930, t. 47, p. 86.

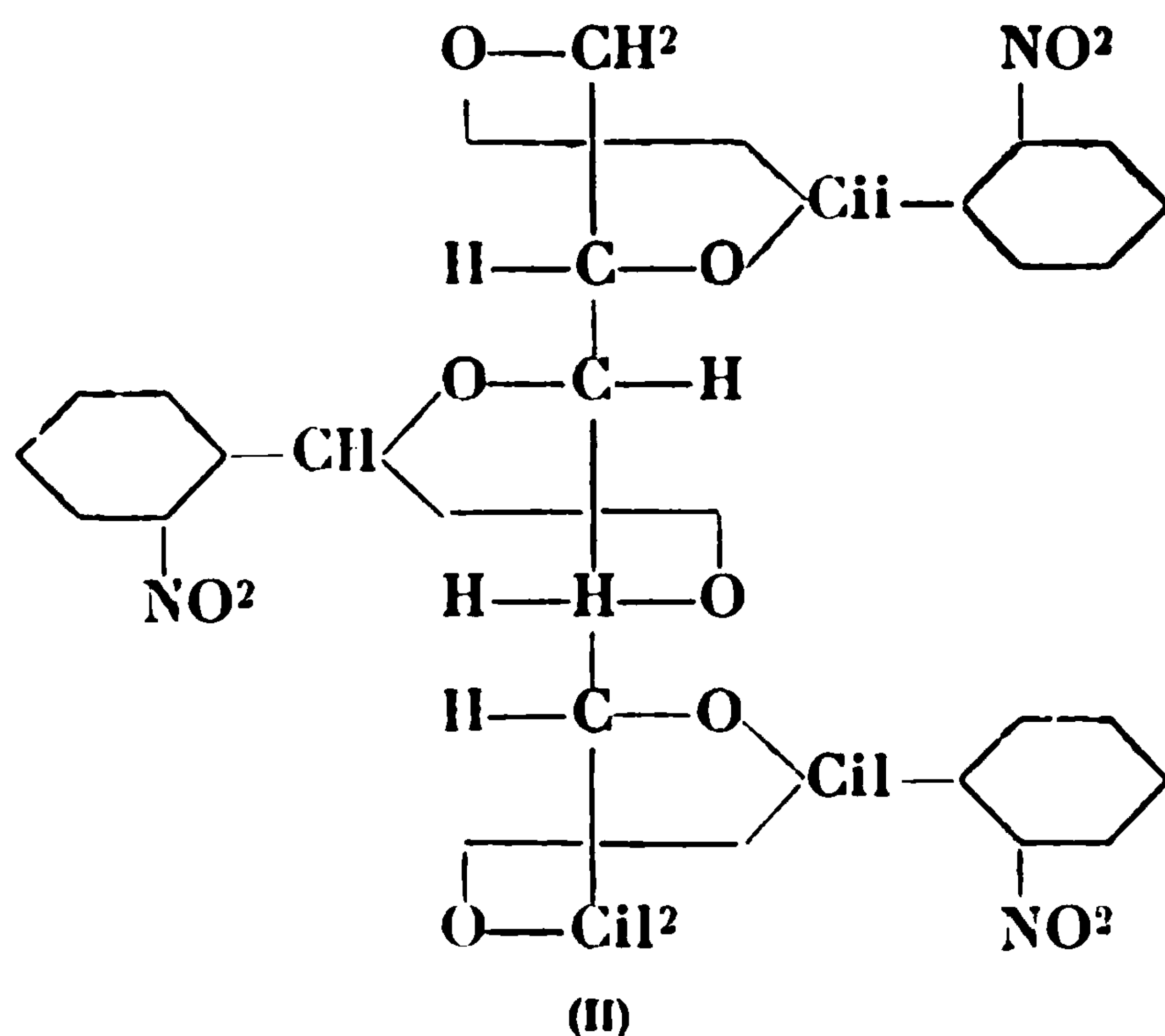
(2) I. et II. TANASESCU, *Bulletin de la Soc. des Sciences de Cluj*, 1925, t. 2, p. 369.

Abstraction faite de la possibilité d'existence de stéréoisomères qui sont, avec grande probabilité, de la même nature que ceux de l'érythrite (S) nous attribuons, au moins pour le moment, à la tri-*o*-nitro-benzylidène-sorbite la formule (I), qui est en accord avec la structure de la sorbite elle-même.

Cependant, des considérations théoriques sur la structure des acétals cycliques et qu'on exposera dans un mémoire ultérieur, nous autorisent à admettre aussi pour la tri-*o*-nitro-benzylidène-sorbite (et en général pour tous les acétals cycliques des polyols) une formule dans laquelle l'acétalisation aurait lieu entre deux oxhydriles voisins, en position *trans* (II).



(I)



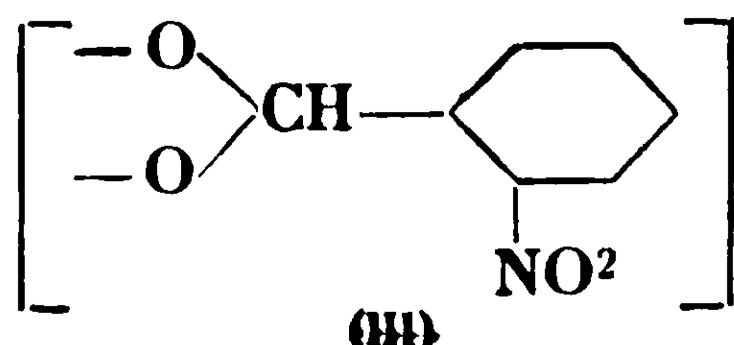
(II)

Cette formule est en accord avec la conception de Tollens (4) sur la formulation des acétals cycliques et permet, comme nous allons

(3) Dan RADULESCU et I. TANASESCU, *Bulletin de la Soc. des Sicences de Cluj*, 1924, t. 2, p. 216.
(4) B. TOLLENS, *Ann. der Chem.*, 1900, t. 310, p. 184.

le voir, d'expliquer la formation, dans le cas de la dulcite, d'un di-acétal-cyclique, par condensation avec l'o-nitro-benzaldéhyde, au lieu d'un tri-*o*-nitro-acétal, qu'on pourrait attendre, vu la formule de la dulcite. (Des recherches sont en cours.)

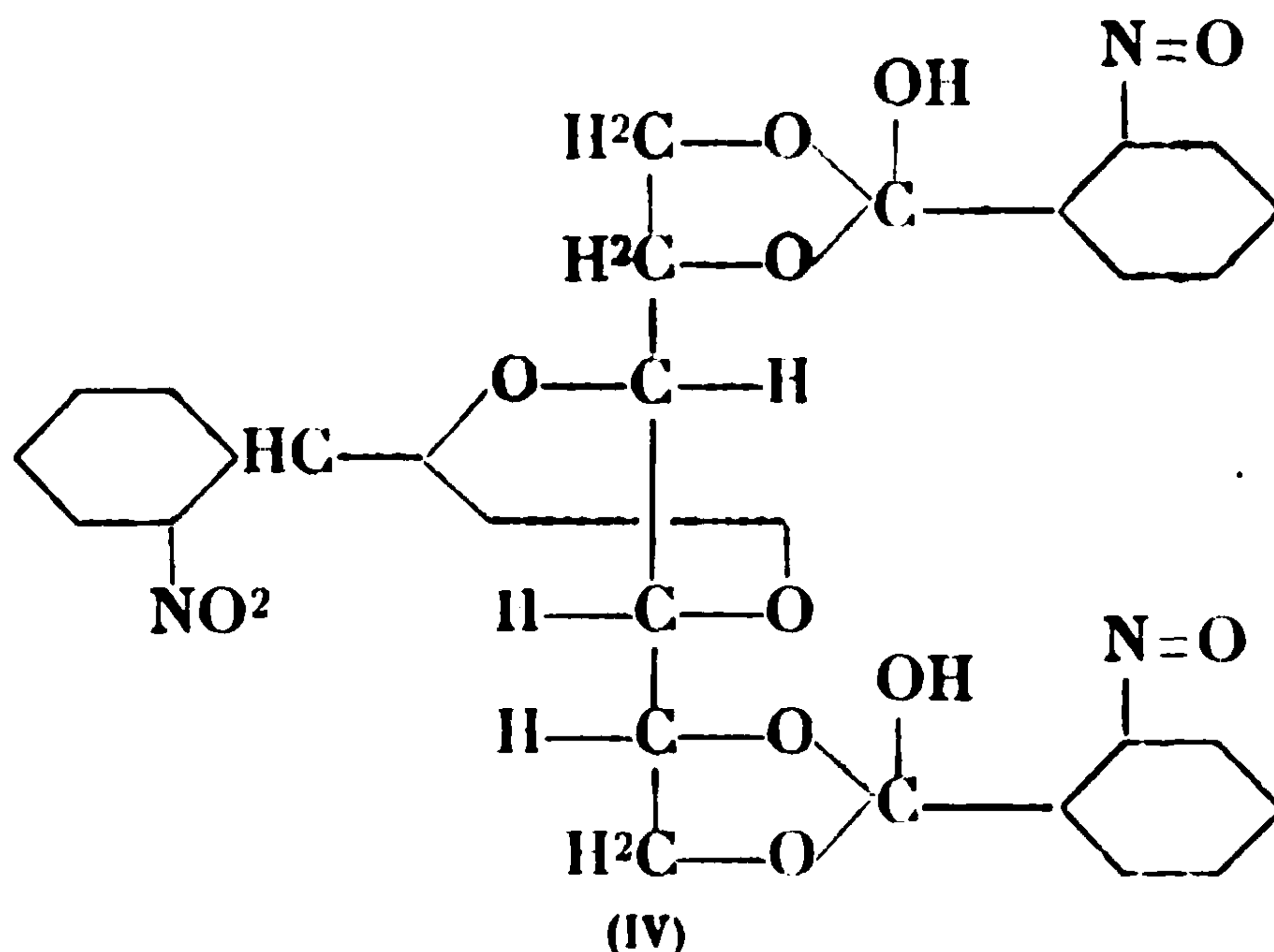
Bien que cet acétal contienne dans sa molécule trois constellations susceptibles d'isomérisation photochimique (III) :



(III)

il est intéressant d'observer que seulement deux de ces groupements subissent une isomérisatiou pbotochimique.

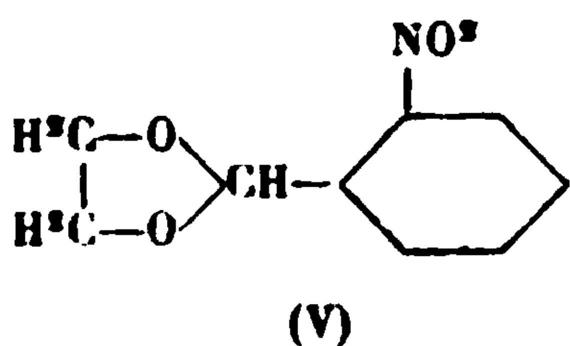
Vu d'un côté le mécanisme d'isomérisation photochimique des acétals constitués de façon analogue (5) et d'un autre côté, la raison de symétrie, nous attribuons au dérivé photochimique la formule (IV) (6).



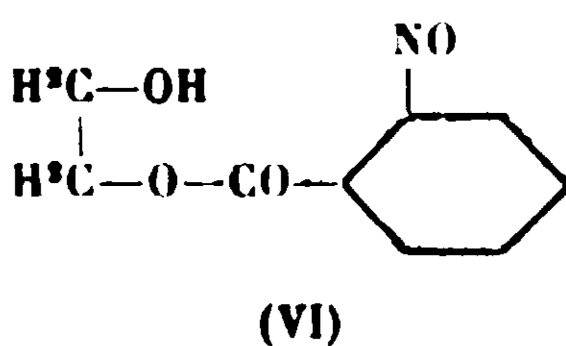
(IV)

(5) Voir les mémoires antérieurs.

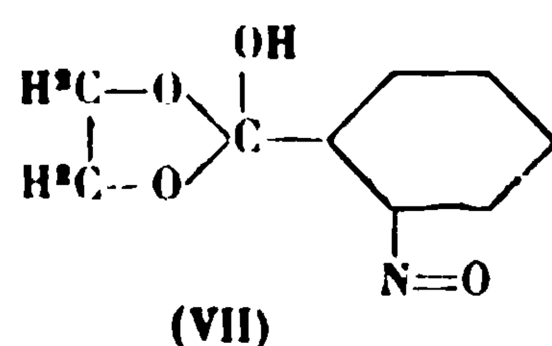
(6) Récemment (*Ann. der chemie*, 1929, t. 475, p. 288), Bamberger et Elger, appnyés sur de nouvelles données expérimentales, mettent en discussion l'exactitude de la formule du produit photochimique qui prend naissance par l'insolation de l'o-nitro-bensylidène-glycol (V). A l'occasion de cette étude (2) nous avons insisté sur le fait que le produit photochimique pourrait avoir l'une des deux constitutions (VI) et (VII). Son comportement chimique (voir *loc. cit.*) semblait nous autoriser à lui attribuer la formule (VII) :



(V)



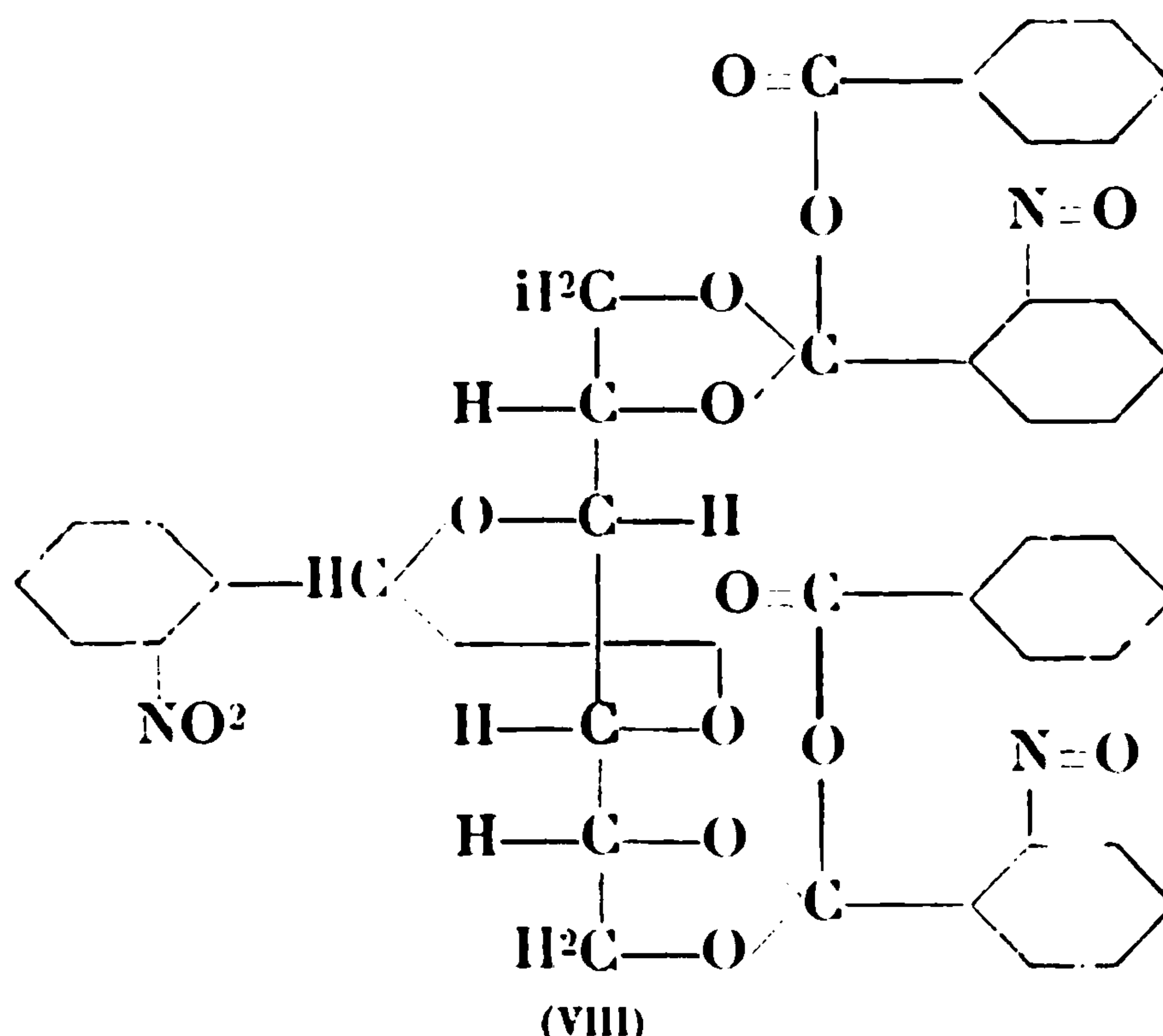
(VI)



(VII)

Bamberger et Elger, sans se prononcer catégoriquement contre cette formule, basée sur des synthèses très intéressantes, attirent notre attention sur ce que la formule (VI) n'est pas tout à fait exclue, voire

Le produit photochimique donne avec le chlorure de benzoyle un dérivé dibenzoylé à P. F. 124° et qui aurait par conséquent la formule (VIII).



(VIII)

Par une hydrolyse préalable, ce produit dibenzoylé donne la réaction de l'indigo, ce qui démontre l'existence dans sa molécule au moins d'un groupement NO^2 en position ortho.

Cette réaction d'un côté, et la formation d'un dérivé dibenzoylé d'un autre côté, confirment que seulement deux groupements acétaliques de la tri-o-nitro-benzylidène-sorbite ont subi une isomérisation photochimique.

Partie expérimentale.

Tri-o-nitro-benzylidène-sorbite. (Deux isomères) (I).

Dans un flacon bouché, on introduit 5 gr. de sorbite finement pulvérisée et 35 cc. d'acide sulfurique 75 0/0 (1 : 1 en volumes). On agite jusqu'à ce que toute la quantité de sorbite soit dissoute et on ajoute 15 gr. d'*o*-nitro-benzaldéhyde, finement pulvérisée. On agite fortement. Après un laps de temps, il se forme une masse compacte. On laisse en repos 24 heures, à la température ambiante. On ajoute ensuite beaucoup d'eau et on agite de nouveau fortement. Il se sépare de la sorte, mécaniquement, deux substances de consistance et d'aspect différents : l'une (*a*), est formée de flocons

même qu'elle est tout aussi problable que la formule (VII). Ils inclinent même à voir un équilibre entre ces deux formules possibles.

Des recherches sont en cours pour préciser la constitution la plus probable des produits photochimiques des o-nitro-benzylidène-polyols.

Pour le moment, nous considérons encore comme plus probable la structure carbérinique. Nous espérons que les expériences entreprises dans cette direction nous permettront d'élucider cette question.

légers, qui nagent à la surface et l'autre (*b*), sous forme de boules, denses, verdâtres et qui restent sur le fond du vase. On sépare ces deux substances par lavages et décantations répétés. Les substances ainsi séparées, après un lavage intensif à l'eau, pour enlever l'acide sulfurique, sont recristallisées dans l'alcool éthylique 95 0/0.

La substance (*a*) est relativement peu soluble dans l'alcool. C'est pourquoi il faut bouillir longtemps et avec une grande quantité d'alcool. La solution bouillante est filtrée à la trompe. Par refroidissement il se dépose de fines aiguilles, assez souvent disposées en rosettes.

Par recristallisations répétées on obtient une substance à P. F. 212-215°. n. c., très peu soluble dans l'alcool et le benzène à froid.

La substance (*b*), qui est sous forme de boules, est aussi recristallisée dans l'alcool. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool et s'en dépose sous forme de grandes aiguilles, à P. F. 142-146°.

Cette différence de solubilité permet une facile séparation des deux isomères, même dans le cas où les deux isomères n'avaient pas été séparés mécaniquement.

Par une ébullition prolongée, l'isomère à P. F. 142-146° se transforme dans l'isomère à P. F. 212-215°. Pour cette raison l'ébullition de la solution alcoolique, ne doit pas être prolongée outre mesure.

Analyse. — a) *Isomère à P. F.* 212-215°. — I. Subst., 0gr,0989; CO^2, 0gr,2049; H^2O, 0gr,0358. — Trouvé : C 0/0, 56.50; H 0/0, 4.06. — II. Subst., 0gr,1110; CO^2, 0gr,2292; H^2O, 0gr,0357. — Trouvé : C 0/0, 56.32; H 0/0, 3.61. — III. Subst., 0gr,01631; N^2 humide, 1cc,095 à 24° et 739mm,5. — Trouvé N. 0/0, 7.14. — IV. Subst., 0gr,01728; N^2 humide, 1cc,15 à 20° et 728 mm. — Trouvé : N 0/0, 7.11. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^{11}N^3$: C 0/0, 55.77; H 0/0, 3.96; N 0/0, 7.23.

b) *Isomère à P. F.* 142-146°. — I. Subst., 0gr,1067; CO^2, 0gr,2236; H^2O, 0gr,0349. — Trouvé : C 0/0, 57.15; H 0/0, 3.67. — II. Subst., 0gr,0982; CO^2 0gr,2053; H^2O, 0gr,0336. — Trouvé : C 0/0, 57.02; H 0/0, 3.84. — III. Subst., 0gr,01524; N^2 humide, 1cc,05 à 22° et 725 mm. — Trouvé N 0/0, 7.27. — IV. Subst., 0gr,01539; N^2 humide, 1cc,025 à 21° et 736 mm. — Trouvé : N 0/0, 7.15. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^{11}N^3$: C 0/0, 55.77; H 0/0, 3.96; N 0/0, 7.23.

c) *Détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique, de l'isomère à P. F.* 142-146° (qui est facilement soluble dans le benzène à froid).

Détermination	Substance en gr.	Benzène en gr.	Δt	P. M. trouvé
I....................	0,4300	20,73	0°18	588
II....................	0,7513	»	0,31	584

Calculé pour $C^{27}H^{23}O^{11}N^3$: 581.

Le comportement photochimique de l'isomère a p. f. 212-215°.

a) *En solution benzénique.* La substance est relativement peu soluble dans le benzène, à froid : 1 gr. de substance (finement pulvérisée) se dissout dans environ 100 cc. benzène. A la rigueur on filtre la solution. La solution claire est insolée dans un petit flacon Erlenmeyer. La solution devient d'abord verte (la vitesse d'isomérisation dépend de l'intensité de la lumière solaire) et ensuite se dépose sur le fond du vase un précipité adhérent. Lorsque le précipité est en quantité appréciable, on filtre à la trompe et on lave avec du benzène pour enlever la substance initiale. La solution benzénique, qui contient encore beaucoup de substance initiale, peut servir à une nouvelle insolation.

Le produit photochimique est recristallisé dans le benzène. La substance purifiée par plusieurs recristallisations et desséchée est blanche et a un P. F. 144° avec une contraction préalable. L'alcool éthylique la résinifie.

b) *En solution chloroformique.* 1 gr. de substance est dissous en 35 cc. de chloroforme. La solution claire (à la rigueur filtrée) est insolée dans un petit flacon Erlenmeyer. En général, après une insolation intense de 5-6 heures (on peut prolonger l'insolation même un jour entier) la solution devenue vert intense, est évaporée à sec. Le produit brut qui reste est coloré en brun avec une nuance de vert; il est de consistance presque solide. Ce produit est bouilli avec 40 cc. benzène. Par refroidissement dépose de la solution le même produit chimique que précédemment.

Analyse du produit photochimique (IV). — I. Subst., $0^{gr},01233$; N^2 humide, $0^{cc},75$ à 18° et 735 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.62. — II. Subst, $0^{gr},01405$; N^2 humide, $0^{cc},875$ à 16° et 733 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.82. — III. Subst., $0^{gr},01443$; N^2 humide, $0^{cc},89$ à 17° et 736 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.76. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^{12}N^3$: N 0/0, 7.23.

Le comportement photochimique de l'isomère a p. f. 142-146°.

1 gr. de substance est dissous en 50 cc. benzène à froid. (Cette substance est beaucoup plus soluble dans le benzène que son isomère à P. F. 212-215°). La solution claire, insolée, mène au même produit photochimique que précédemment, mais avec une vitesse beaucoup plus grande.

Analyse du produit photochimique (IV). — I. Subst., $0^{gr},1116$; CO^2, $0^{gr},2324$; H^2O, $0^{gr},0410$. — Trouvé : C 0/0, 56.80; H 0/0, 4.12. — Subst., $0^{gr},01508$; N^2 humide, $0^{cc},90$ à 14° et 740 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.67. — III. Subst., $0^{gr},01357$; N^2 humide, $0^{cc},86$ à 21° et 734 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.79. — IV. Subst., $0^{gr},01903$; N^2 humide, $1^{cc},22$ à 23° et 740 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.85. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^{12}N^3$; C 0/0, 55.77; H 0/0, 3.89; N 0/0, 7.23.

La différence de vitesse d'isomérisation photochimique peut être mise en évidence surtout avec les isomères à l'état solide. En effet, en insolant en même temps ces isomères à l'état solide, celui qui a le P. F. 142° se colore en vert beaucoup plus vite que l'isomère à P. F. 212-215°.

DÉRIVÉ DIBENZOYLÉ DU PRODUIT PHOTOCHIMIQUE (VIII).

On procède de la même manière que dans le cas de la mannite (7). Le dérivé dibenzoylé, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, se présente sous la forme d'une poudre fine, jaunâtre, à P. F. 124° avec décomposition et préalable contraction. Sa solution alcoolique, surtout à chaud, est vert émeraude.

Analyse. — I. Subst., 0gr,01785; N^2 humide, 0cc,89 à 16° et 735mm,5. — Trouvé: N0 /0,5.48. — II. Subst., 0gr,01534 ; N^2 humide, 0cc,81 à 21° et 735 mm. — Trouvé : N 0/0, 5.66. — III. Subst., 0gr,01801 ; N^2 humide, 0cc,88 à 21° et 723 mm. — Trouvé : N 0/0, 5.16. — Calculé pour $C^{34}H^{30}O^{14}N^2$: N 0/0, 5.32.

RÉACTION DE L'INDIGO DU PRODUIT PHOTOCHIMIQUE.

On procède de la même manière que dans le cas de la mannite (8). La réaction est très nette.

La même réaction est donnée par le produit dibenzoylé.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie).

N° 50. — Note sur la déshydratation partielle des cyclohexanediols par action catalytique de l'iode et du brome ; par Sébastien SABETAY et Jean BLÉGER.

(7.3.1930.)

En vue de déshydrater partiellement des glycols primaires-secondaires, nous avons été amenés dernièrement à essayer les divers procédés proposés pour ce but. Nous avons pu établir une véritable gamme de déshydratants, depuis les plus doux jusqu'aux plus énergiques qui, dans nombre de cas, sont aussi des agents de transposition. L'emploi de traces d'iode comme agent de déshydratation nous parut tout indiqué. On sait que H. Hibbert (1), qui a préconisé cette méthode, réussit à déshydrater des alcools secondaires, des aldols, des cétones-alcools, des glycols, etc., avec des quantités tellement infimes d'iode que l'action de ce dernier doit être considérée comme catalytique. Il est vrai que la plupart des exemples décrits se rattachent à des corps facilement déshydratables, tels les aldols (2) et les cétones-alcools, et que les exemples de glycols bisecondaires où l'on exigerait une certaine sélectivité,

(7) Voir la note IV. Ce *Bulletin*, 1930, t. 47, p. 92,

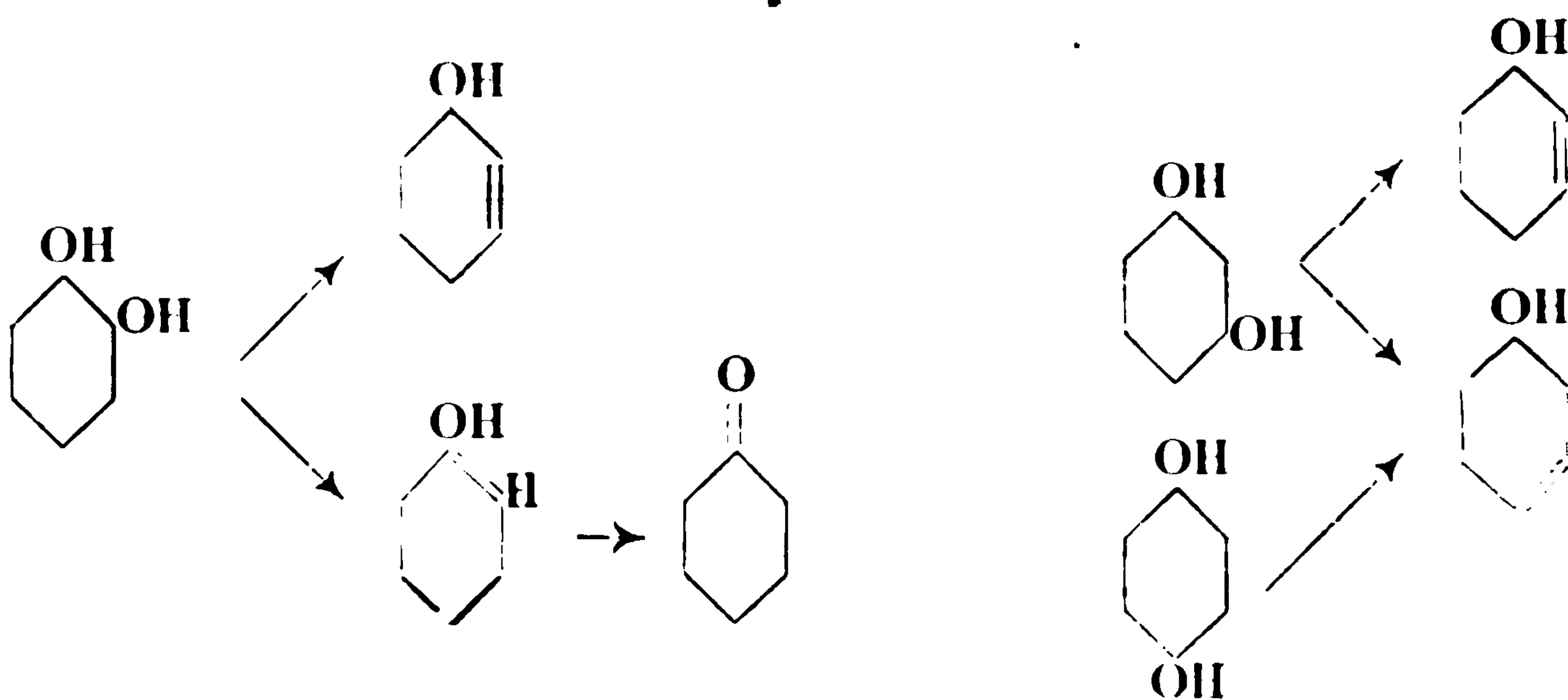
(8) Voir la note IV. Ce *Bulletin* 1930, t. 47, p. 93.

(1) H. HIBBERT, *Am. Chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 1748.

(2) GRIGNARD et VESTERMAN, *Bull.* (4), 1925, t. 37, p. 427, emploient également des traces d'iode pour déshydrater le dibutanal. Ces auteurs attirent l'attention sur ce fait que l'emploi des iodo-magnésiens dans le cas des aldols conduirait à des déshydratations partielles à cause des traces d'iode qui y sont contenues. Dans ce dernier cas l'emploi des bromo-magnésiens paraît plus indiqué.

sont plus rares. Hibbert a constaté que les alcools tertiaires se déshydratent facilement par l'iode, les secondaires beaucoup plus lentement et les primaires à peine.

Parmi les glycols bisecondaires facilement déshydratables il y a une classe, les cyclohexylène-glycols, qui mérite attention. On connaît les trois glycols, α, β, γ, dont la déshydratation partielle a été étudiée surtout par J. B. Senderens (3). Comme les formules ci-contre le montrent, l'α-cyclohexylèneglycol (cyclohexanediol-1-2, = pyrocatéchite = pyrocatéchitol) devrait couduire par déshydratation partielle au Δ^2 cyclohexénol, à moins qu'on admette, comme dans le cas des α-glycols aliphatiques (4) la possibilité d'une déshydratation qui conduirait au Δ^1-cyclohexénol (5) et à son produit de tautomérisation, la cyclohexanone. Le β-cyclohexylèneglycol (cyclohexauediol-1.3 = résorcite = résorcitol) conduirait théoriquement au Δ^2- et Δ^3-cyclohexénol, tandis que le γ-cyclohexylèneglycol (cyclohexanediol-1.3 = quinite = quinitol) au seul Δ^3-cyclohexénol. Tout ceci en admettant que les agents de déshydratation ne provoquent pas une migration de la double liaison :



Si on distille à la pression ordinaire (6) le résorcitol ou le quinitol en ajoutant un peu d'iode et si on a soin de maintenir la température au-dessous de 175°, on constate que ces diols se déshydratent en grande partie en cyclohexadiène et cyclohexénol. Dans les deux cas on peut isoler 50-60 0/0 d'un cyclohexénol dont la phényluréthane F. 81° correspondrait au Δ^3-cyclohexénol. Mieux qu'avec l'iode on obtient la déshydratation en employant un peu de brome liquide. On ajoute de temps en temps quelques gouttes de brome et on opère, de la même façon que dans le cas de l'iode. Une réaction identique est obtenue par quelques gouttes d'acide bromhydrique fumant en opérant dans les mêmes condi-

(3) J. B. Senderens, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 790-793.

(4) M. Tiffeneau, *Ann. de chim.* (8), 1907, t. **10**, p. 352.

(5) Sur le Δ^1-cyclohexénol, voir Grignard et Mingasson, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 1551, et Grignard et Blanchon, *Roczniki Chemjmi*, 1929, t. **9**, p. 547; *Chem. Zentralblatt*, 1930, t. **1**, p. 1117.

(6) Ces diols sont décrits dans la littérature comme distillant à la pression ordinaire sans décomposition.

tioos (7). A notre connaissance on n'a pas encore utilisé l'action catalytique du brome pour déshydrater partiellement les glycols hydroaromatiques.

La déshydratation partielle de la pyrocatéchite est beaucoup plus difficile. comme du reste l'a constaté également M. Senderens en employant $SO^4H^2 + 3H^2O$. Mais si on ajoute un peu de brome et si on chauffe à feu nu modérément pendant quelque temps en ayant soin de recueillir tout ce qui passe avant 170° on obtient un distillat fortement odorant et non saturé contenant, à côté d'eau et de fractions à point d'ébullition bas, une fraction Eb. = 150-157°, $n_D^{20} = 1,4570$.

Le mécanisme de l'action déshydratante des traces d'iode s'expliquerait, d'après Hibbert, par formation intermédiaire d'éthers halogènhydrique et hypo-halogéneux, décomposition de ces éthers avec formation d'oléfine et d'autre part de HI + HOI, ces deux derniers restituant l'iode primitif qui rentre en réaction. Ce mécanisme devrait donner naissance à des isomères selon le sens du départ de HI et IOH (8). Ceci a été réellement constaté par plusieurs auteurs, entre autres tout récemment par Ch. Hurd et W. Bennett (9) qui ont étudié la déshydratation du méthyl-2-hexanol-2; par chauffage de plusieurs heures à la pression ordinaire on obtient un seul carbure tandis qu'en présence d'iode il se forme 2 carbures, à savoir, le méthyl-2-hexène-2 et le méthyl-2-hexène-1. Les cyclohexénols obtenus par déshydratation partielle au brome pourraient consister en un mélange d'isomères, mais nous n'avons jusqu'à présent aucun indice sûr, et ceci d'autant plus que la phényluréthane fond à 81°, point de fusion assigné à la phényluréthane du Δ^3-cyclohexénol. On peut donc affirmer que notre cyclohexénol est constitué en majeure partie par le dérivé Δ^3 contenant très probablement un peu de Δ^2. D'autre part la courbe des points de fusion des phényluréthanes, du Δ^2- et du Δ^3-cyclohexénols n'est pas encore connue. Le point de fusion de la phényluréthane du dérivé Δ^3 est donné entre 79 et 83°, celui du Δ^2 107-108° ; les points d'ébullition des cyclohexénols sont les mêmes. Les Δ^3-cyclohexénols connus sont incomplètement étudiés, ou bien leurs constantes physiques ne concordent pas. Tandis que pour l'isomère-Δ^2 on a démontré la constitution par transformation en triol-1.2.3, il n'en est rien pour l'isomè-Δ^3. Nous rappelons rapidement (tableau p. 466) les diverses préparations du Δ^3-cyclohexénol décrites dans la littérature (pour les autres isomères, se reporter au mémoire de S. Sabetay et L. Palfray (10).

Mode opératoire. — Dans un ballon, à colonne Vigreux courte, on ajoute 50 gr. de quinitol ou de résorcitol. On chauffe à feu nu et quand la masse entre en fusion, on ajoute 0gr,5 à 1 gr. de brome.

(7) Pour la déshydratation au moyen des acides halogénhydriques en général voir Kyryakydes, *Jour. Am. chem. Soc.*, t. **36**, p. 981; 1914.

(8) Il faut aussi envisager la fixation sur la double liaison de HI et IOH qui conduirait ultérieurement à des carbures isomères.

(9) Ch. Hurd et W. Bennet, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 3675.

(10) S. Sabetay, L. Palfray, *Bull.* (4), 1928, t. **43**, p. 906.

				Phényluréthane	Réactions colorées
Baeyer (11)	$Eb^{716} = 163°$			79°	
S. Sabetay et L. Palfray (12).......	$Eb^{14} = 67\text{-}68°$	$d^{20} = 0{,}9125$	$n_D^{20} = 1{,}1627$	82° (Maq.)	
Senderens (13)	$Eb_{750} = 165\text{-}166°$	$d^{10} = 0{,}993$		79°	Colorat. jaune avec SO^4H^2 + alcool.
Lindemann et Baumann (14).......	$Eb^{19} = 61$			83°	Colorat. bleue avec SO^4H^2 + alcool.
Sabetay et Bléger	$Eb^{761} = 160\text{-}164°$			81° (Maq.)	Color. bleue (15) avec SO^4H^2 + alcool.

(11) Baeyer, *Lieb. Ann.*, 1893, t. **278**, p. 97, par déshydratation au moyen de la quinoléine, de l'iodhydrine de la quinite.
(12) S. Sabetay et L. Palfray, *Bull.* (4), 1928, t. **43**, p. 906. A partir de la chlorhydrine de la quinite + Na dans l'éther.
(13) J. B. Senderens, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 790, par déshydratation partielle de la quinite, au moyen de $SO^4H^2.3H^2O$.
(14) Lindemann et Baumann, *Lieb. Ann.*, 1929, t. **477**, p. 81, par déshydratation de la quinite au moyen du bisulfate.
(15) Le Δ^2-cyclohexénol est décrit comme donnant une coloration bleue avec SO^4H^2 + alcool. Il est possible que les Δ^2- et les Δ^3-cyclohexénols se différencient par une réaction colorée, comme c'est le cas des ionones et des irones (réaction d'Hanriot).

On distille lentement sur un Babo en ayant soin que la température ne dépasse pas 175° et en ajoutant de temps à autre, s'il est nécessaire, quelques gouttes de Br. On recueille 48 gr. de distillat non saturé et fortement odorant qu'on décante après épuisement à l'éther humide et qu'on lave avec un peu de carbonate de potassium (éviter les lavages à l'eau, le Δ^3-cyclohexénol étant sensiblement soluble dans l'eau). On sèche sur CO^3K^2, on distille l'éther et on sépare les têtes (hydrocarbures), le cyclohexénol et le diol entraîné. Une nouvelle redistillation conduit à 21 gr. (50 0/0) de Δ^3-cyclohexénol. Le rendement, du même ordre que celui de Senderens, est certainement améliorable. Notre cyclohexénol bout sous 761 mm. à 160-164° et contient une trace d'halogène (examen au fil de cuivre). La phényluréthane brute (exempte d'halogène) fond à 80° (Maquenne). Une cristallisation dans l'alcool à 60 0/0 élève le point de fusion à 80°,5-81; une deuxième dans l'éther de pétrole ne change rien. Par mélange avec la phényluréthane d'un Δ^3-cyclohexénol préparé à partir de la monochloroquinite, on obtient une dépression de quelques degrés. Une préparation à partir de la résorcite, déshalogénée par un grain de KOH, n'a pas montré cette dépression. Cette observation a peu d'intérêt, le Δ^3-cyclohexénol, préparé à partir de la chloroquinite n'étant pas non plus de constitution nettement déterminée, aucune preuve n'ayant été apportée que la mono-chloroquinite était exempte d'isomères de position.

La constitution exacte du Δ^3-cyclohexénol faisant l'objet d'un travail en cours de M. L. Palfray et B. Rothstein nous avons renoncé à caractériser de plus près notre Δ^3-cyclohexénol. La déshydratation au moyen du brome pourra être certainement appliquée à d'autres glycols hydroaromatiques.

Les observations que nous venons de décrire expliquent ce fait que dans la préparation d'éthers halogénhydriques par les hydracides contenant ou non de l'halogène libre, l'halogène n'est pas nécessairement introduit à la place qu'occupait l'oxhydryle, comme l'ont remarqué en particulier L. Palfray et B. Rothstein dans le cas des cyclohexanediols (16).

(Laboratoire de recherches de la parfumerie Houbigant, Neuilly (Seine.)

N° 51. — Etude de la constitution du cholestérol (11° mémoire); par E. MONTIGNIE.

(4.3.1930.)

Action du formol sur le cholestérol.

1° L'aldéhyde formique gazeux passant dans une solution éthérée de cholestérol ne donne aucune réaction.

2° D'après la réaction de Nastjukov (*Chem. Centr.*, t. **2**, p. 1042,

(16) L. Palfray et B. Rothstein, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 189.

1904), et Engler (*D. ch. G.*, t. **43**, p. 396, 1910), les carbures cycliques non saturés réagissent avec 1 aldéhyde formique et l'acide sulfurique concentré en formant des combinaisons amorphes insolubles qui peuvent être utilisées pour rechercher les dérivés cycliques contenant des liaisons doubles. Cette réaction appliquée au cholestérol donne un produit visqueux, incristallisable, en employant le cholestérol, SO^4H^2 et H.COH dans le rapport 1 : 1 : 1/2.

3° En opérant d'une façon moins brutale, je suis arrivé à isoler un composé intéressant que je puis appeler le formai du cholestérol ou dicholestéryl-formal.

Dans un ballon convenablement refroidi on introduit :

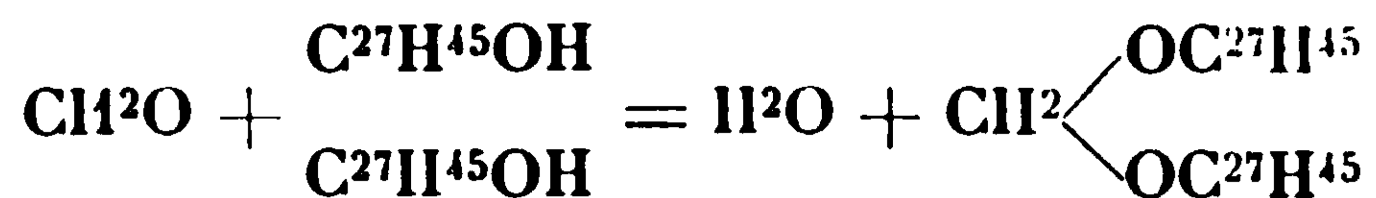
Cholestérol	2	grammes
Ether...............	20	—
Formol	50	—

On ajoute peu à peu 10 gr. d'acide sulfurique concentré. On laisse 3 jours à la température du laboratoire en agitant de temps en temps. On sépare la solution éthérée ambrée qui surnage, lave à l'eau et laisse évaporer à l'air libre. On obtient un composé blanc qu'on fait cristalliser dans l'alcool à 95°. F. 139°. La réaction de Libermann est négative.

La solution chloroformique donne avec une solution acétique de brome un bromure bien cristallisé fondant à 87°.

Traité par l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau, ébullition de 2 heures, le composé est dédoublé en formol et cholestérol F. 145°.

On a donc obtenu le formai du cholestérol résultant de l'union d'une molécule de formol avec 2 molécules de cholestérol et élimination d'eau suivant l'équation :



$$CH^2O + \begin{matrix} C^{27}H^{45}OH \\ C^{27}H^{45}OH \end{matrix} = H^2O + CH^2 \begin{matrix} \diagup OC^{27}H^{45} \\ \diagdown OC^{27}H^{45} \end{matrix}$$

Différenciation des stérols par la réaction de Neuberg modifiée.

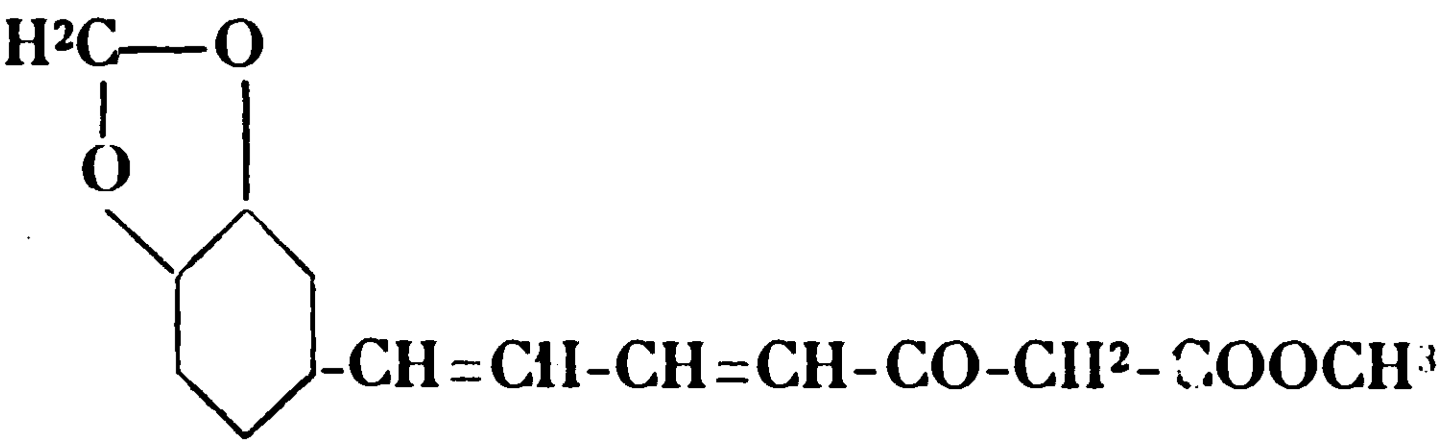
Une solution alcoolique de cholestérol additionnée d'une trace de rhamnose et déposée sur l'acide sulfurique concentré donne un anneau rouge groseille. Si on refroidit le tube et qu'on mélange les 2 liquides on obtient une coloration rouge. C'est la réaction indiquée par C. Neuberg (*Zeit. phys. Chem.*, t. **47**, p. 335-338, 1906). En essayant les sucres courants, nous avons obtenu une méthode de différenciation des stérols usuels. Il est à noter qu'il ne se forme pas d'anneaux colorés et que les colorations obtenues se manifestent après agitation tout en ayant soin de refroidir convenablement :

Sucres essayés	Cholestérol	Phytostérol du son	Ergostérol
Glucose	0	0	0
Lévulose	Bleu violacé	Rose	Rose
Maltose	0	0	Rose pâle
Xylose	Rose puis rouge	0	Rose pâle
Arabinose	0	0	0
Galactose	0	0	0
Mannite	0	0	0
Lactose	Rouge	0	Rouge brun

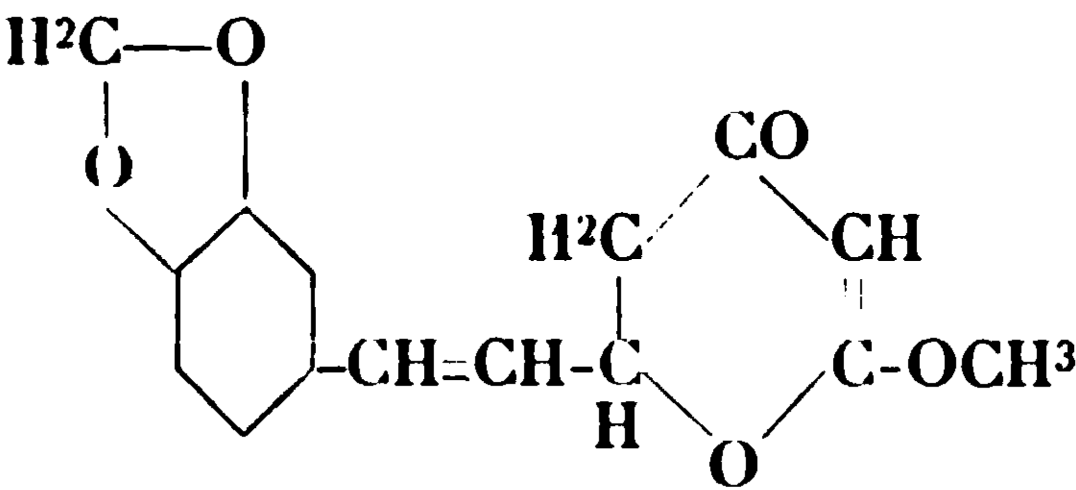
N° 52. — Études sur la synthèse de la méthysticine; par V. LAMPÉ et S. SANDROWSKI.

(25.2.1930.)

Les résultats du travail publié par V. Lampé, J. Zielinska et J. Majewska (1), concernant les recherches sur la méthysticine, substance isolée de la racine de *Piper méthysticum* (*Radix Kawa-kawa*), ont prouvé la nécessité d'abandonner le point de vue de C. Pomeranz (2) sur la méthysticine comme éther méthylique de l'acide pipérinoylacétique.



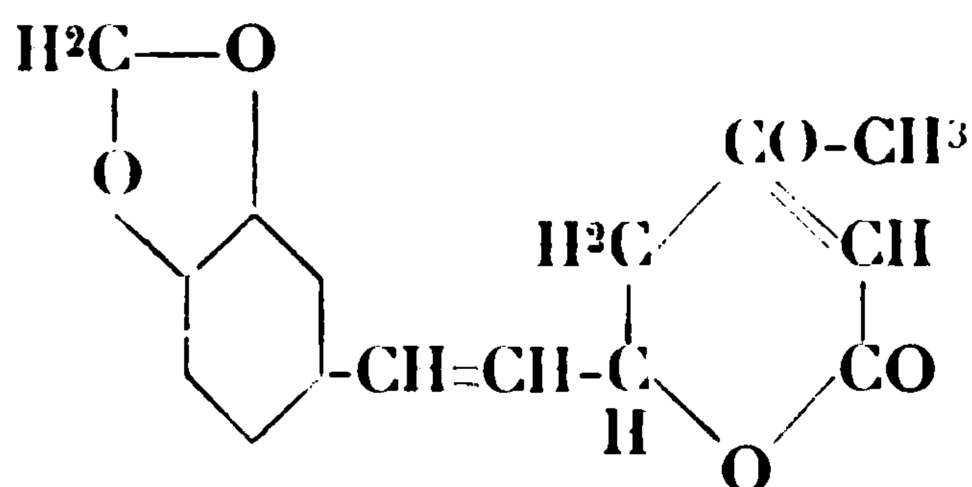
Cet éther, obtenu par synthèse est coloré en jaune clair et diffère nettement, tant par ses propriétés physiques que chimiques, de la méthysticine incolore. Se basant sur ce fait, ainsi que sur d'autres considérations, V. Lampé, J. Zielinska et J. Majewska (1) ont proposé pour la substance d'origine végétale la formule cyclique :



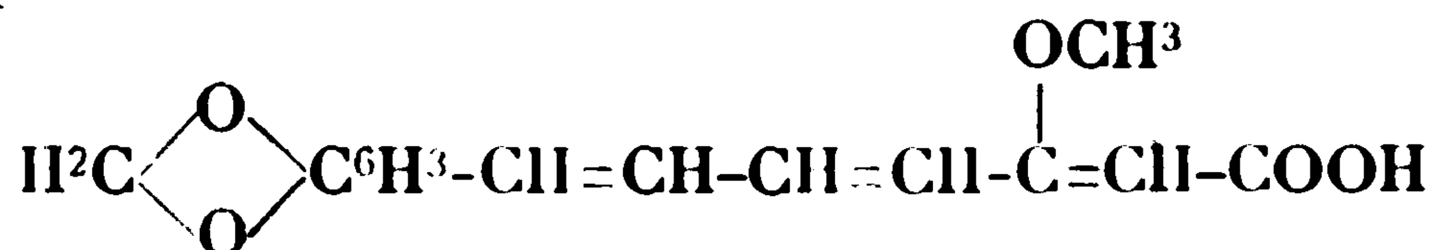
Y. Murayama et R. Shinozaki (3) arrivent, en ce qui concerne la

(1) *Bull. Soc. chim.* [4], 1928, t. **43**, p. 62.
(2) *Mon.*, 1888, t. 9, p. 863 et 1889, t. **10**, p. 783.
(3) *Chem. Zentr.*, t. **96**, II, p. 2062.

structure de la méthysticine, à une idée analogue, tandis que W. Borsche, C. H. Meyer et W. Peitsch (4), proposent pour ce produit une formule qui diffère de la nôtre par certains détails. S'appuyant sur les résultats des recherches publiées dans la seconde moitié de l'année 1927, ces savants admettent également dans la molécule de la méthysticine la présence de l'anneau de pyrone partiellement hydrogéné, mais relient le groupe méthyle à l'oxygène du carbone γ du radical pyrone :



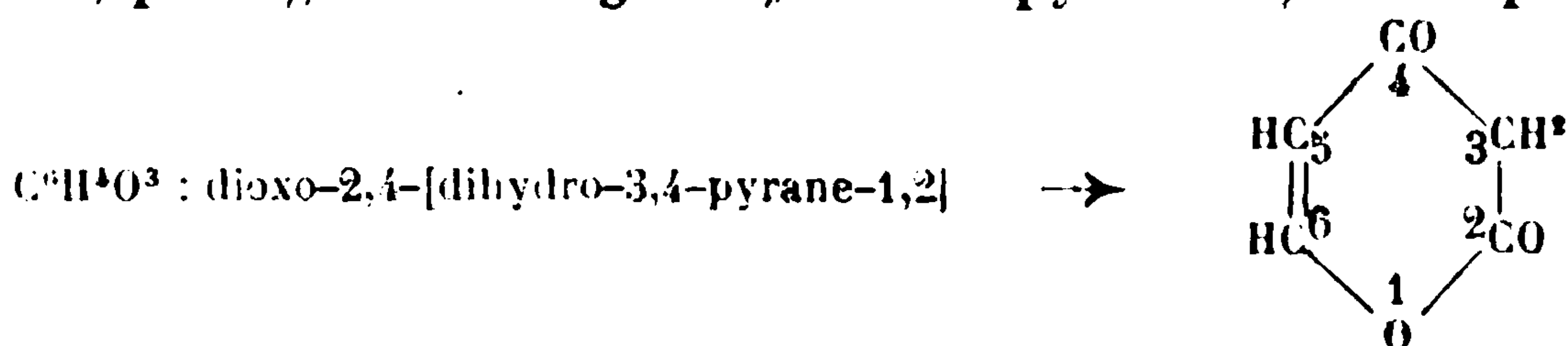
Cette conception de la position du groupe méthyle est justifiée par un point de vue différent sur la composition chimique et la constitution du principal produit de la désagrégation de la méthysticine, l'acide méthysticinique. Cet acide, considéré jusqu'à présent, suivant les travaux de Pomeranz (5), comme acide pipérinoylacétique ($C^{14}H^{12}O^5$) $H^2C<^{O}_{O}>C^6H^3).CH=CH.CH=CH.CO.CH^2.COOH$, possède, d'après les recherches de Borsche, Meyer et Peitsch la composition plus riche en un groupement méthylénique $C^{15}H^{14}O^5$, ce qui correspond à la formule suivante :



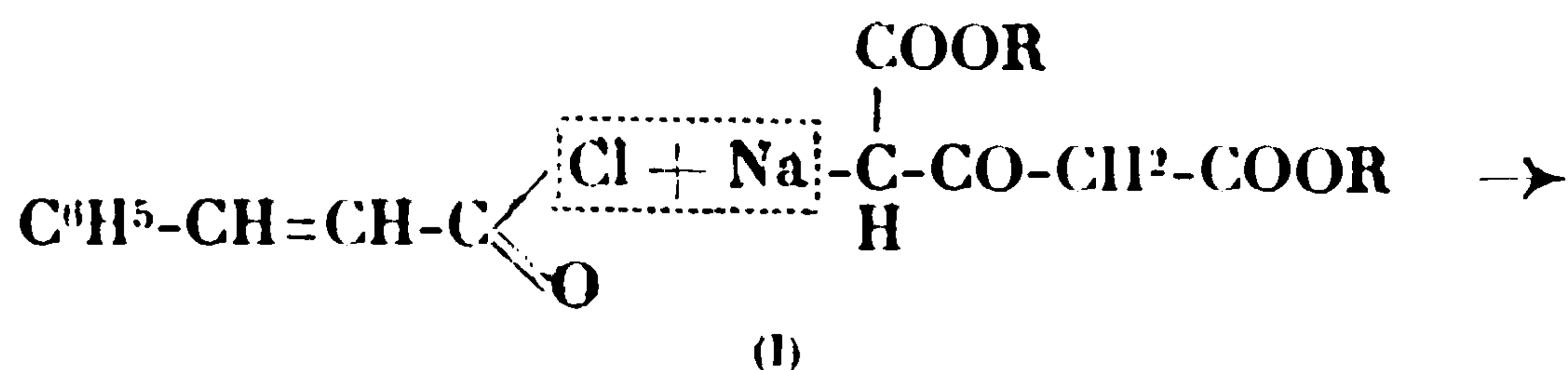
Les considérations sus-indiquées, en principe concordantes, sur la constitution de la méthysticine, donnent le droit de supposer que la période de l'analyse du produit naturel est terminée, et qu'il y a lieu de justifier sa formule par la synthèse.

Les études sur la synthèse de la substance mère de la méthysticine ont été entreprises immédiatement après que, par suite de recherches de l'un de nous avec J. Zlelinska (6), la formule proposée par Pomeranz a été refusée. En 1917, l'un de nous avait entrepris, avec S. Buczkowska des travaux de synthèse en vue d'obtenir l'anneau pyrononique (7), substitué par le groupement styryle dans

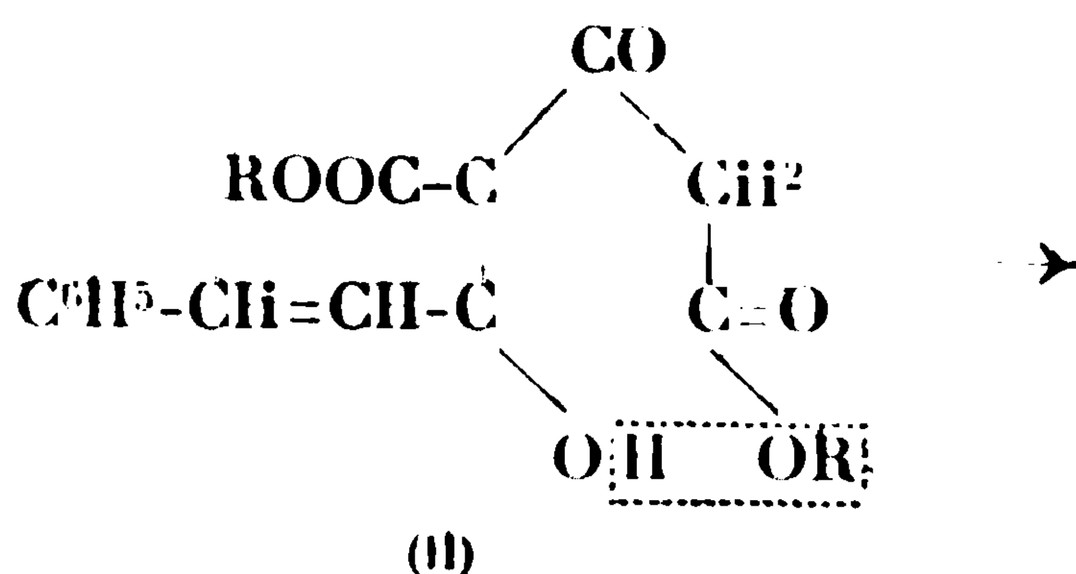
(4) *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 2113.
(5) *Loc. cit.*
(6) *Bull. Soc. chim.* [4], 1928, t. **43**, p. 62).
(7) Dans le présent travail, d'accord avec la proposition de Feist (*Ann.*, 1890, t. **257**, p. 262), nous désignons, comme pyronone, le composé :



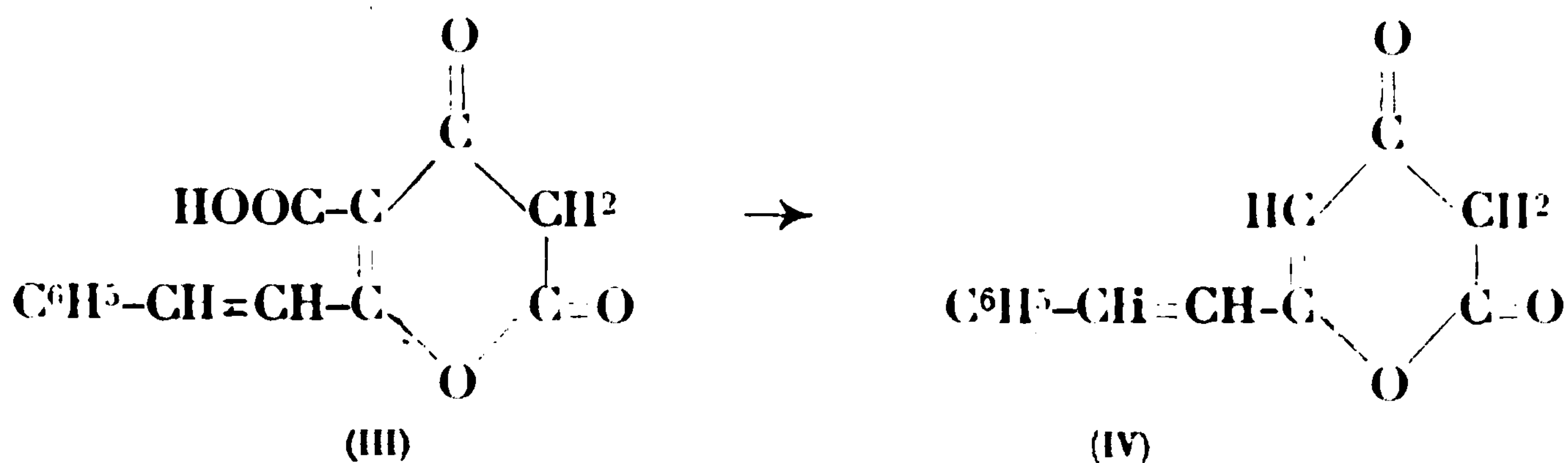
la position 6. Les modifications qui se produisent pendant la synthèse peuvent être représentées par les formules suivantes :



(I)

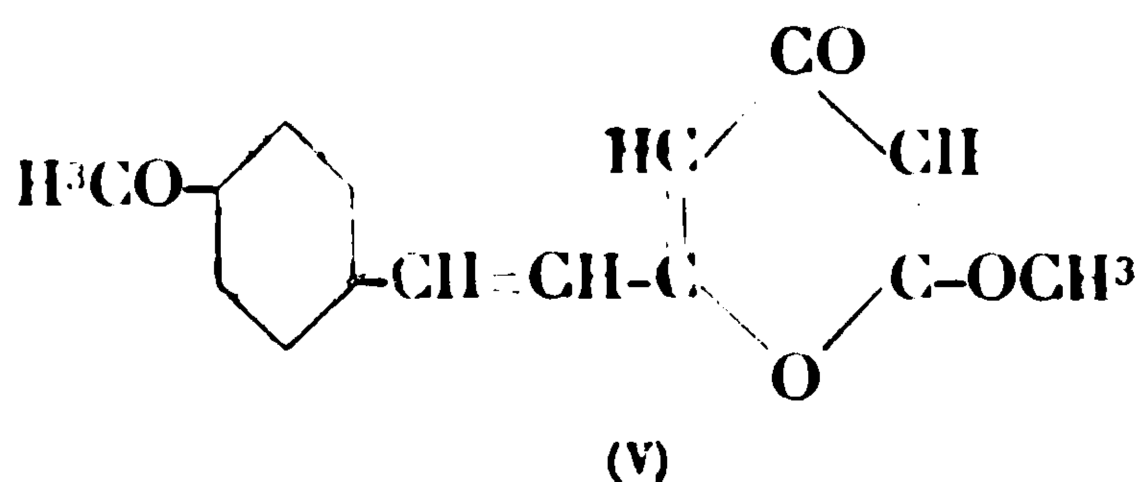


(II)



(III) (IV)

La mise au point de la méthode de synthèse du dernier produit (form. IV) permet la synthèse de deux des substances les plus anciennement connues, trouvées dans les racines de *Piper méthysticum* : la yangonine (8) (form. V) et la méthysticine. La première



(V)

se forme en employant pour la synthèse le radical de l'acide *p*-méthoxycinnamique et en méthylant le dérivé de pyronone obtenu de la sorte. Pour arriver à la synthèse de la méthysticine on peut suivre la même voie en partant de l'acide pipéronyl-acrylique, en méthylant, et ensuite, en réduisant partiellement l'anneau pyrononique.

La synthèse de la styryl-6-pyrouone (form. IV) n'a pas pu être poursuivie jusqu'au bout à cause des difficultés expérimentales, impossibles à surmonter jusqu'à présent et qui surgissent pendant

(8) W. Borsche et M. Gerhardt, *D. ch. G.*, 1914, t. 47, p. 2902.

l'élimination de l'anhydride carbonique de la styryl-6-carboxy-5-pyronone (form. III).

Malgré ces difficultés, nous avons entrepris des recherches concernant la synthèse de la méthysticine, en supposant que le produit construit comme celui représenté par la form. III, toutefois possédant un groupement d'un poids moléculaire plus élevé, notamment méthylènedioxy-styrylique, va permettre une élimination plus aisée du groupement carboxylique de sa molécule. Malheureusement, ces prévisions n'ont pas été justifiées.

Par suite de la publication de W. Borsche et C. R. Bodenstein dans *D. ch. G.* (9) du mois d'octobre 1929, concernant la synthèse de la yangonine, nous nous voyons forcés de publier déjà maintenant les résultats de nos recherches encore inachevées. En effet, la synthèse de la yangonine a été effectuée par ces auteurs suivant la méthode qui a été prise comme base pour la préparation des produits décrits dans le présent travail.

Les travaux sur la synthèse de la méthysticine sont poursuivis.

Partie expérimentale.

A. — Etudes sur la synthèse de la styryl-6-pyronone (*).

1. *Ether éthylique de l'acide-γ-cinnamoyl-γ-carboéthoxy-acétylacétique* (form. I).

A la solution renfermant 6 gr. (1 molécule) d'éther diéthylique de l'acide acétone-dicarbonique dans l'éther nous ajoutons $0^{gr},68$ (équivalent du poids atomique) de sodium, bien divisé, puis, après deux heures environ, quand tout le sodium est dissout, nous ajoutons la solution de 5 gr. (une molécule) de chlorure de l'acide cinnamique dans l'éther, ensuite, après un repos de 24 h. à la température ordinaire, nous chauffons le mélange au bain-marie pour terminer la réaction. La séparation du produit de condensation se fait sous forme d'un sel de cuivre. Dans ce but on agite le contenu du ballon d'abord avec un acide dilué, ensuite avec de l'eau, puis la solution du produit dans l'éther est séparée et agitée à son tour avec la solution aqueuse d'acétate de cuivre. Les cristaux, colorés en vert, se forment facilement; après les avoir filtrés, nous les débarrassons de la petite quantité d'une substance huileuse en les faisant bouillir avec la ligroïne. On les fait cristalliser dans l'alcool éthylique; il se forme des aiguilles prismatiques colorées en vert, leur point de fusion est de 135-137°.

Analyse. — Calculé pour $C^{36}H^{38}O^{12}Cu$ (725,6) : C 0/0, 59,52; H 0/0, 5,27; Cu 0/0, 8,75. Trouvé : C 0/0, 59,58; H 0/0, 5,28; Cu 0/0, 8,65.

(9) *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 2515.

(*) Extrait de la thèse de Doctorat, présentée en 1919, par Mlle Buczkowska, D^r^ phil. à la Faculté philosophique de l'Université de Cracovie.

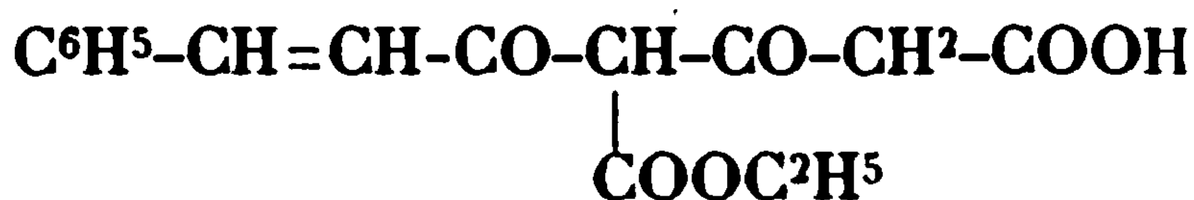
La détermination de la teneur en cuivre était faite en brûlant la substance dans un creuset. Elle a donné des résultats suivants :

I. Subst., 0gr,3008; CuO, 0gr,033. — Trouvé : Cu 0/0, 8,76. — II. Subst., 0gr,2350 ; CuO, 0gr,0250. — Trouvé :Cu 0/0, 8,50.

Le produit de la condensation peut être régénéré de son sel cuivrique en agitant sa solution dans du chloroforme avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 et en le faisant cristalliser dans l'alcool dilué. Il se présente sous forme d'aiguilles prismatiques légèrement jaunâtres, presque incolores. Le point de fusion est 45-47°. L'acide sulfurique concentré dissout les cristaux avec une coloration vert jaunâtre ; la solution alcoolique du produit se colore en rouge foncé sous l'action du chlorure ferrique.

Analyse. — Subst., 0gr,1407 ; CO^2, 0g,3348 : H^2O 0/0, 0g,0746. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O^6$ (332) : C 0/0, 65,04 : H 0/0, 6,07. — Trouvé : C 0/0, 64,90; H 0/0, 5,93.

2. *Acide γ-cinnamoyl-γ-carboéthoxy-acétylacétique* :


C^6H^5-CH=CH-CO-CH-CO-CH^2-COOH
|
$COOC^2H^5$

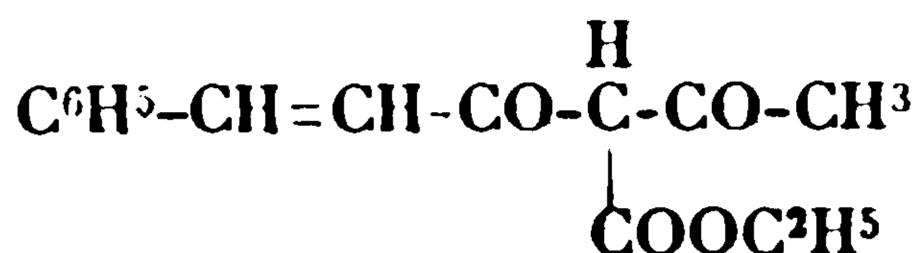
Pour saponifier l'éther décrit au n° 1, nous ajoutons à froid à la quantité de produit obtenu à partir de 1 gr. de sel cuivrique, la solution de 0gr,7 de potasse caustique dans 10 cc. d'alcool. Déjà, après quelques heures de repos à la température ordinaire, les particules d'un jaune clair du produit saponifié commencent à se déposer. Après 24 h. de repos le précipité formé est dissout dans une petite quantité d'eau, puis, après l'avoir acidifié avec l'acide sulfurique à 10 0/0, nous agitons le mélange avec l'éther. Après l'évaporation de l'éther, le produit de la saponification est cristallisé plusieurs fois dans la ligroïne (temp. d'ébullition 92°). Pour les besoins de l'analyse, il est recristallisé dans l'alcool dilué ; il forme alors des aiguilles soyeuses, presque incolores, leur point de fusion est de 88-90° (faible décomposition). L'acide sulfurique concentré colore les cristaux en orange clair, la solution qui en résulte est jaune verdâtre, avec fluorescence de la même teinte. Le chlorure ferrique colore la solution alcoolique en rouge foncé. A partir de 5 gr. de sel cuivrique, on obtient 3 gr. de produit non purifié.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1100; CO^2, 0gr,2555; H^2O, 0gr,0510. — II. Subst. 0gr,1739; CO^2, 0gr,4019; H^2O, 0gr,0825. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^6$ (304) : C 0/0, 63,13; H 0/0, 5,30. — Trouvé : I. C 0/0, 63,34; H 0/0, 5,15. — II. C 0/0, 63,03; H 0/0, 5,31.

Les résultats de l'analyse démontrent la saponification d'un seul groupement éthérifié. La structure de l'acide et, par suite, la question de savoir lequel des deux groupements a subi l'action de l'alcali, a été élucidée par l'élimination de l'anhydride carbonique du produit saponifié.

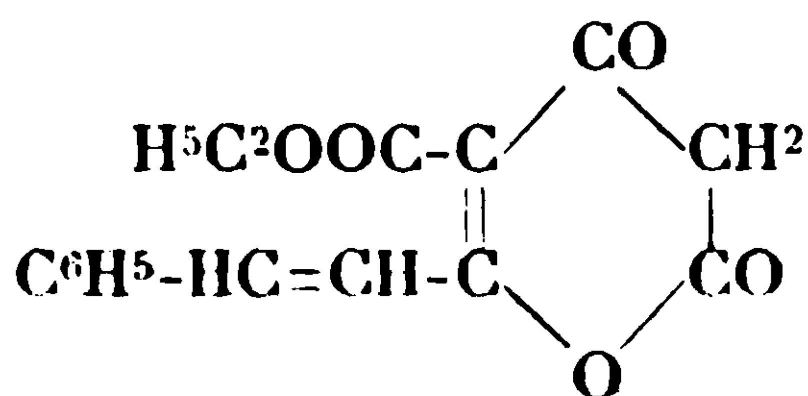
Dans ce but on a chauffé la substance dans un ballon durant

10 minutes, jusqu'à la T. de 110-120°. Dans ces conditions le produit fond et l'anhydride carbonique s'élimine. La substance obtenue soumise à la cristallisation dans l'alcool dilué, forme des prismes jaunâtres, dont le point de fusion est de 44° et toutes les propriétés correspondent à celles de l'éther éthylique de l'acide α-cinnamoylacétique (10).



Le point de fusion du mélange de cet éther avec le produit obtenu après l'élimination de l'anhydride carbonique était le même, c.-à-d. de 44°. Ces faits constituent une preuve irréfutable que, dans l'éther éthylique de l'acide γ-cinnamoyl-γ-carboéthoxy-acétylacétique le groupement carboéthoxylique lié au carbone α a été saponifié.

3. *Styryl-6-carboéthoxy-5-pyronone* :



La cyclisation de l'anneau de pyronone est relativement facile. Dans ce but, on chauffe au bain-marie bouillant pendant 1 h. 1/2 0gr,2 du produit saponifié décrit au n° 2, avec de l'anhydride acétique, ensuite on verse la solution dans l'eau pour décomposer l'anhydride. L'huile qui se forme au début se solidifie au bout de quelques heures. La masse formée est additionnée de solution de carbonate de sodium, qui permet d'isoler du mélange deux produits : 1° le produit de la réaction soluble dans la solution de carbonate doit être purifié par cristallisation dans la benzine (point d'ébullition 92°). Recristallisé dans l'alcool, il forme des aiguilles prismatiques, coloré en jaune, point de fusion 158-160°. L'acide sulfurique concentré dissout les cristaux avec une coloration jaune-verdâtre. La solution présente une faible fluorescence de la même teinte; le chlorure ferrique donne avec la solution alcoolique du produit une coloration rouge clair peu intense.

Analyses. — I. Subst. 0gr,1466; CO^2, 0gr,3510; H^2O, 0gr,0643. — II. Subst., 0gr,1406; CO^2, 0gr,3467; H^2O, 0gr,0609. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^5$ (286) : C 0/0, 67,11. H 0/0, 4,93. — Trouvé : I. C 0/0, 67,16; H 0/0, 4,91. — II. C 0/0, 67,25; H 0/0, 4,85.

Le produit qui vient d'être décrit se forme comme l'unique résul-

(10) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 166.

tat de la réaction, si l'on fait agir pendant 24 h. à la température ordinaire de l'acide sulfurique sur l'acide γ-cinnamoyl-γ-carbo-éthoxy-acétylacétique.

2° Le second produit de la réaction avec l'anhydride acétique est insoluble dans le carbonate de sodium. Il se forme en quantité d'autant plus grande que le chauffage avec l'anhydride acétique est plus prolongé. La substance peut être recristallisée dans la benzine (point de fusion 124-126°). La solution du produit dans l'acide sulfurique dilué présente une coloration jaune et une faible fluorescence de cette même teinte; le chlorure ferrique ne donne aucune coloration avec la solution alcoolique. Le carbonate de sodium ainsi que les solutions aqueuses des alcalis ne dissolvent point le produit.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1519; CO^2, 0gr,3670; H^2O, 0gr,0658. — II. Subst., 0gr,1463; CO^2; 0gr,3547: H^2O, 0gr,0631. — III. Subst., 0gr,1412; CO^2, 0gr,3415; H^2O, 0gr,0610. — Calculé pour $C^{18}H^{16}O^6$ (328) : C 0/0, 65,85; H 0/0, 4,87. — Trouvé : I. C 0/0, 65,89; H 0/0, 4,84 — II. C 0/0, 66,12; H 0/0, 4,82. — III. C 0/0, 65,96; H 0/0, 4,83.

Se basant sur les résultats de l'analyse, ainsi que sur les propriétés du produit, il faut admettre la présence dans sa molécule du groupement acétyle.

Une méthode plus facile et plus rapide de préparation du produit en question, consiste à faire bouillir pendant plusieurs heures le produit décrit au n° 1 avec de l'anhydride acétique.

4. *Styryl-6-carboxy-5-pyronone* (form. III).

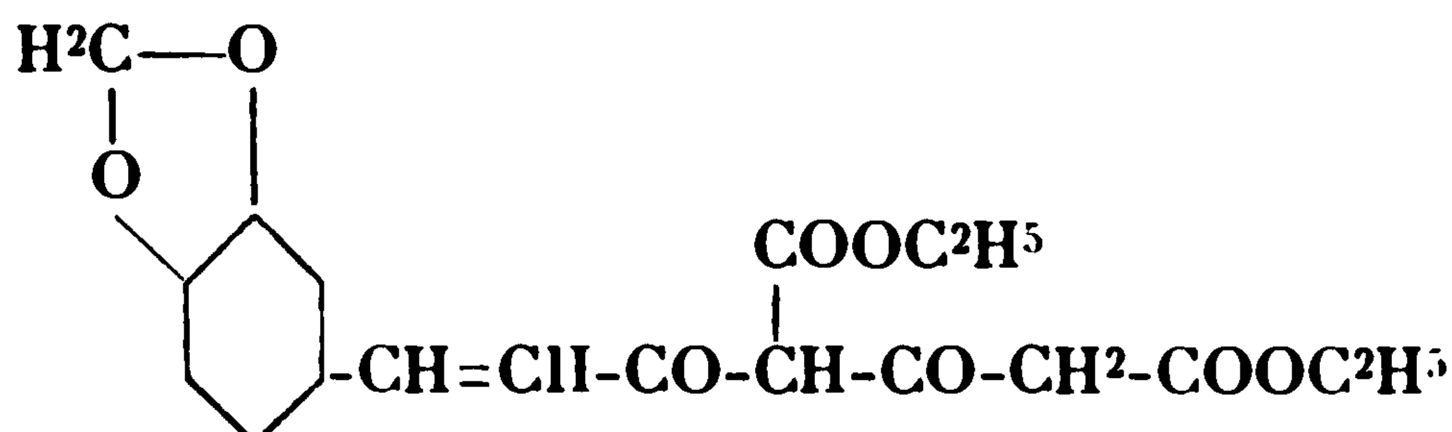
1 gr. de styryl-6-carbéthoxy-5-pyronone est chauffé pendant 1 h. 1/2 au bain-marie faiblement bouillant avec 20 cc. de soude caustique à 4 0/0 ; il se forme un précipité jaune granuleux. On le fait cristalliser dans un mélange de chloroforme et de benzène et on obtient des granules colorés en jaune, qui fondent en se décomposant, à la température de 203°. L'acide sulfurique concentré dissout la substance en formant une solution jaune présentant une fluorescence verdâtre très faible. Le chlorure ferrique donne avec la solution alcoolique du produit une coloration jaune-rouge. La substance se dissout facilement à froid dans une solution de soude et le produit n'est pas précipité de sa solution alcaline par l'acide acétique. Cette précipitation a lieu par addition d'acide chlorhydrique.

Analyse. — Subst., 0gr,1398 ; CO^2, 0gr,3322; H^2O, 0gr,0483 — Calculé pour $C^{14}H^{10}O^5$ (258) : C 0/0, 65,11 : H 0/0, 3,97. — Trouvé : C 0/0, 64,81 ; H 0/0, 3,86.

Le groupement carboxylique de la molécule est lié d'une manière extrêmement forte avec le radical pyrone; les essais faits maintes fois, ayant pour but l'élimination de l'anhydride carbonique par le chauffage de la substance au-dessus de sa température de fusion, n'ont pas donné de résultats désirés. Il est vrai, qu'à cette température l'anhydride carbonique se dégage, mais en même temps la molécule elle-même est décomposée.

B. — Etudes sur la synthèse de la méthylènedioxy.3'.4'-styryl-6-pyronone (*),

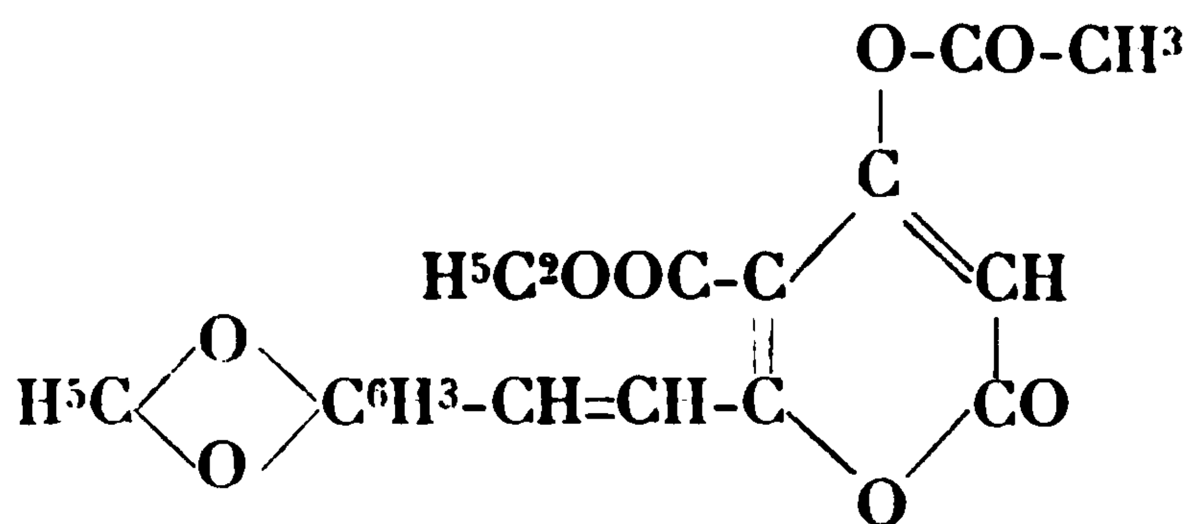
1. *Ether éthylique de l'acide γ-pipéronylacryloyl-γ-carboéthoxy-acétylacétique* :



Le composé de la formule sus-indiquée se forme par l'application de la méthode décrite en détail à la page 472 n° 1, par l'action du chlorure de l'acide pipéronylacrylique sur le sel sodique de l'acide acétone-dicarbonique. Quand la réaction est terminée, on évapore l'éther et la masse est cristallisée plusieurs fois dans l'alcool. La substance obtenue se présente sous forme d'aiguilles prismatiques jaunes (point de fusion 100-102°), facilement solubles à froid dans l'acide sulfurique avec formation d'une dissolution colorée en rouge. Le chlorure ferrique donne avec sa solution alcoolique une coloration rouge-brun.

Analyse. — Subst., 0gr,1610; CO^2, 0gr,3572 ; H^2O, 0gr,0792. — Calculé pour $C^{19}H^{20}O^8$ (376) : C 0/0, 60,61 ; H 0/0, 5,36. — Trouvé : C 0/0, 60,51 ; H 0/0, 5,50.

2. *Méthylènedioxy-3',4'-styryl-6-carboéthoxy-5-acétyl-4-pyronone* ;



On chauffe au bain d'huile à la T. 175-180° pendant trois h. la dissolution de 0gr,5 de produit décrit au n° 1 dans 10 cc. d'anhydride acétique, ensuite on verse le mélange dans l'eau en vue de décomposer l'anhydride. Après un repos prolongé à la température ordinaire, quand le produit huileux s'est solidifié, on l'essore et on le purifie par des cristallisations successives d'abord dans le toluène, puis dans l'alcool. Dans ce dernier solvant se forment de

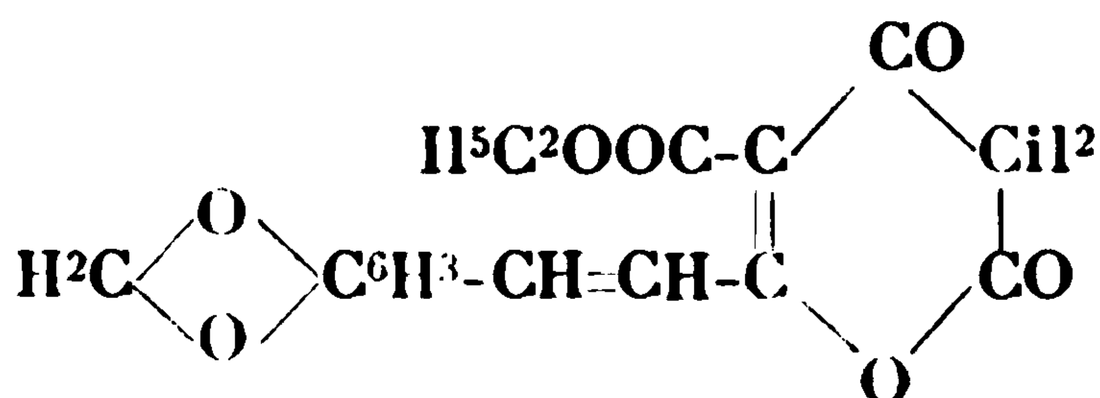
(*) Extrait de la thèse du Doctorat, présentée en 1926, par Mr S. Sandrowski, Dr phil. à la Faculté des Sciences mathématiques et naturelles de l'Université de Varsovie.

minuscules aiguilles dorées d'un point de fusion de 197-199°. Le produit ne se dissout pas dans les solutions de carbonates alcalins ou d'alcalis et sa solution alcoolique n'est pas colorée par le chlorure ferrique. L'acide sulfurique concentré le dissout avec la coloration rouge foncé.

Analyse. — Subst., 0gr,1628; CO^2, 0gr,3670; H^2O, 0gr,0604. — Calculé pour $C^{19}H^{16}O^8$ (372) : C 0/0, 61,29; H 0/0, 4,30. — Trouvé : C 0/0, 61,48; H 0/0, 4,28.

Les résultats de l'analyse ainsi que les propriétés du produit obtenu prouvent que, sous l'action de l'anhydride acétique, l'anneau du pyrone a été fermé et acétylé en même temps.

3. *Méthylènedioxy-3',4'-styryl-6-carboéthoxy-5-pyronone* :



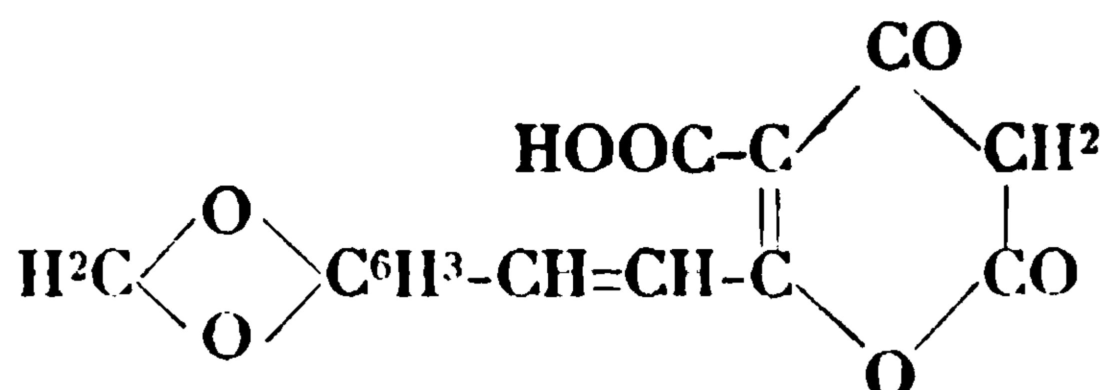
On mélange 0gr,5 de produit décrit précédemment (n° 2) avec 7 cc. de solution de soude caustique à 4 0/0 (5 molécules) et on chauffe le mélange au bain-marie faiblement bouillant pendant une demi-heure, puis, pour dissoudre le sel formé, on ajoute un peu d'eau et enfin, après le refroidissement, on acidifie la solution avec l'acide acétique à 80 0/0. Le précipité gélatineux est filtré, séché sur du papier à filtrer et cristallisé plusieurs fois dans l'alcool. On obtient des cristaux jaune-orangé, groupés en éventails. Leur point de fusion est de 164-168° (11). Ils se dissolvent à froid dans la solution de soude sans dégager d'anhydride carbonique. L'acide sulfurique concentré colore les cristaux en rouge foncé, tandis que la solution sulfurique présente une coloration jaune brun; le chlorure ferrique donne avec la solution alcoolique du produit une légère coloration orangée.

Analyse. — Subst., 0gr,1193; CO^2, 0gr,2696; H^2O, 0gr,0402. — Calculé pour $C^{17}H^{14}O^7$ (330) : C 0/0, 61,81; H 0/0, 4,24. — Trouvé : C 0/0, 61,62, H 0/0, 4,30.

L'action de l'alcali dans les conditions de la susdite réaction ne se borne pas à détacher le groupement acétyle, il se forme toujours en même temps une petite quantité d'acide décrit au n° 4. Par l'addition d'un acide minéral, après avoir précipité au moyen de l'acide acétique l'éther décrit, cet acide peut être isolé du liquide.

(11) Le point de fusion du produit dépend de la manière dont on le chauffe; vers 150° la substance brunit, puis elle se ramollit avant de fondre, après la fusion on observe un dégagement gazeux.

4. *Méthylène-dioxy-3',4'-styryl-6-carboxy-5-pyronone* :



On chauffe au bain-marie pendant une demi-heure le mélange de 0gr,5 d'éther (décrit au n° 3) avec 6cc,5 de solution de potasse caustique à 4 0/0 (3 molécules). Après avoir versé la solution obtenue dans 150 cc. d'eau, on acidifie le liquide avec l'acide chlorhydrique à 10 0/0. On l'extrait par l'éther et par l'évaporation de ce dernier on obtient de tout petits cristaux, en les recristallisant plusieurs fois de la sorte, on obtient un produit qui fond à la température de 225° avcc décomposition et dégagement gazeux. Les cristaux se dissolvent à froid dans une solution de carbonate de sodium en dégageant CO^2. L'acide acétique ne précipite pas la substance de sa solution alcaline. Elle est précipitée par un acide minéral.

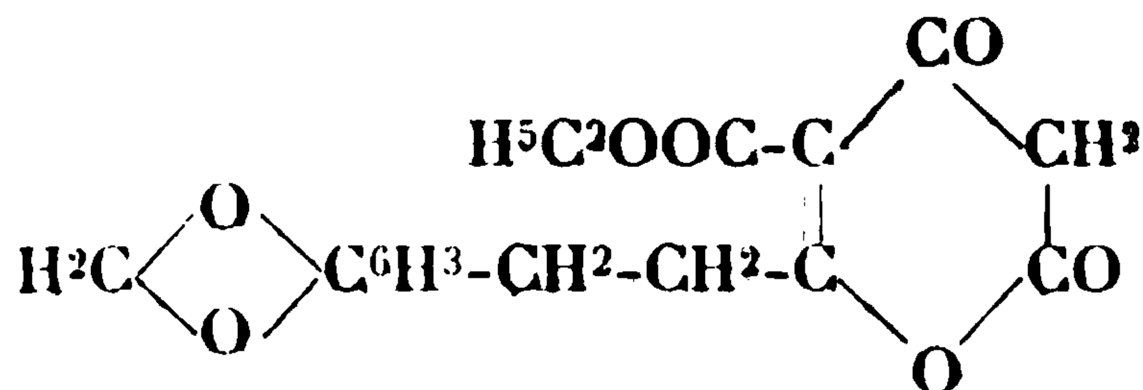
L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration rouge foncé : le chlorure ferrique colore la solution alcoolique du produit en rouge brun (le liquide présente une faible fluorescence jaune-verdâtre).

Analyse. — Subst., 0gr,1455 ; CO^2, 0gr,8186 ; H^2O, 0gr,0444. — Calculé pour $C^{15}H^{10}O^7$ (302) : C 0/0, 59,60 ; H 0/0, 3,31. — Trouvé : C 0/0, 59,72 ; H 0/0, 3.40;

Une méthode plus pratique pour obtenir l'acide en question consiste à priver le produit décrit au n° 2 de deux groupements à la fois, notamment des groupements acétylique et éthéré.

Dans ce but on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure 0gr,5 de substance et 30 cc. de solution alcoolique de potasse caustique à 4 0/0 (10 molécules), ensuite, après le refroidissement du liquide, on l'acidifie avec l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité cristallin jaune, qu'on recristallise dans l'alcool ou dans le chloroforme. La méthylèno-dioxy-3',4'-styryl-6-carboxy-5-pyronone a été soumise à différents essais en vue d'éliminer de sa molécule le groupement carboxyle. Ces essais n'ont pas donné jusqu'à présent le résultat désiré. Le résultat a été également négatif dans le cas des recherches poursuivies avec la substance réduite obtenue dans ce but.

5. *Méthylène-dioxy-3',4'-phényl-éthyl-6-carboéthoxy-5-pyronone* :



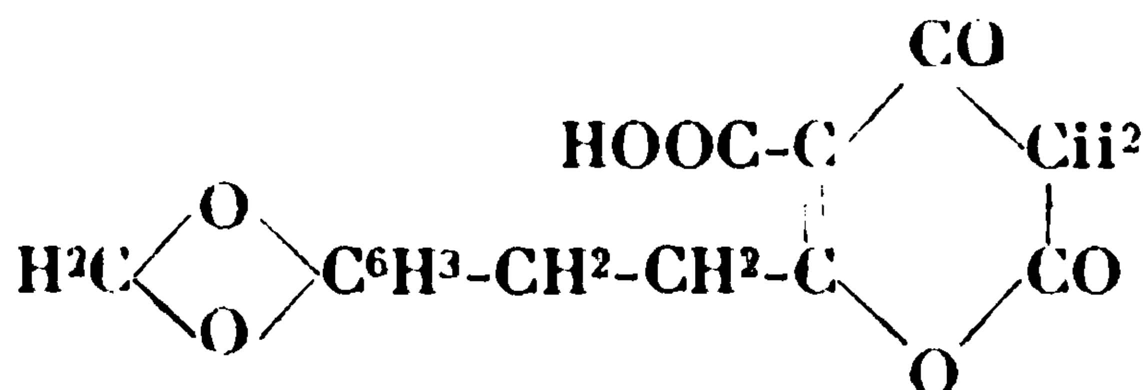
L'éther décrit au n° 3 a été réduit par l'hydrogène, le palladium déposé sur du sulfate de baryum servant de catalyseur (12). L'acétone

(12) HERZIG et FALTIS, *Ann.*, 1923, t. 431, p. 48.

a été employée comme dissolvant. Le mélange a été agité pendant trois jours à la température ordinaire, puis, pour le séparer du catalyseur, il a été filtré et le solvant a été évaporé. On obtient alors de petits cristaux presque blancs, légèrement teintés en jaune qui, après recristallisation dans l'éther de pétrole prennent la forme de petites aiguilles disposées en éventail. Leur point de fusion est de 106-108°. Ce composé se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution d'un brun-violet ; le chlorure ferrique donne avec la solution alcoolique une coloration brune.

Analyse. — Subst., 0gr,1369 ; CO^2, 0gr,3075 ; H^2O, 0gr,0594. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^7$ (332) : C 0/0, 61,45 ; H 0/0, 4,82. Trouvé : C 0/0, 61,26 ; H 0/0, 4,82.

6. *Méthylène-dioxy-3',4'-phényléthyl-6-carboxy-5-pyronone* :



A la solution jaune de 2 gr. d'acide décrit au n° 4 dans 100 cc. de solution 1/10*n* de soude caustique légèrement chauffée, on ajoute par petites portions 18 gr. d'amalgame de sodium (à 5 0/0) jusqu'à la décoloration complète du liquide, en faisant attention que la température du liquide pendant la réaction se maintienne constante à 35° environ. Après une quinzaine d'heures de repos à la température ordinaire, nous acidulons le liquide séparé du mercure avec l'acide sulfurique à 10 0/0 (indicateur papier rouge de congo). Le précipité qui se forme est d'une teinte jaune citron; il doit être débarrassé de petites impuretés minérales. Dans ce but, il est transformé en un sel de cuivre en faisant agir une solution alcoolique d'acétate de cuivre, sur une solution également alcoolique de produit de la réduction. Ensuite, en ajoutant un acide minéral dilué on décompose le sel de cuivre ; le produit obtenu est recristallisé dans l'anisol, le chloroforme et l'éther de pétrole. De ce dernier dissolvant on obtient des petites plaques jaunes, faiblement orangées. Son point de fusion est de 195°. La substance se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brune; sa solution alcoolique, présentant une légère fluorescence jaune-verdâtre, est colorée en rouge cerise, après avoir ajouté une solution de chlorure ferrique.

Analyse. — Subst., 0gr,1844 ; CO^2, 0gr,3996 ; H^2O, 0gr,0650. — Calculé pour $C^{15}H^{12}O^7$ (304) : C 0/0, 59,21 ; H 0/0, 3,95. — Trouvé ; C 0/0, 59 11 ; H 0/0, 3,92.

(Institut de Chimie Organique de l'Université de Varsovie, Décembre 1929.)

N° 53. — Contribution à l'étude des propriétés chimiques de la pipérazine. Action de l'iode et de l'acide iodhydrique sur la pipérazine ; par S. OTOLSKI,

(24.2.1930.)

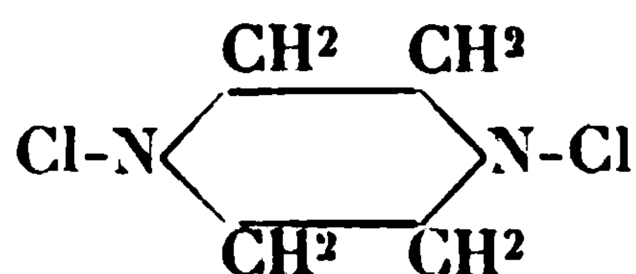
Introduction.

Au cours de recherches des composés de l'iode pouvant être employés en thérapeutique sous forme de produits pharmaceutiques, je me suis arrêté sur un composé, encore inconnu, de l'iode avec la pipérazine. Déjà en 1925, en broyant de l'iode avec de la pipérazine en présence d'eau, j'ai obtenu un corps cristallin incolore, contenant environ 59 0/0 d'iode, se dissolvant facilement dans l'eau. Ce composé, que j'ai nommé *iodimine*, a été étudié aux Laboratoires de l'Institut de Pharmacologie expérimentale de l'Université de Varsovie sous la direction du Prof. J. Modrakowski par le Dr E. Leyko (1). Ce produit a été déposé sous la dénomination commerciale de iodimine (2) et introduit en thérapeutique d'abord sous forme injectable et ensuite sous forme cristalline pour l'usage interne, ou tout autre usage pharmaceutique. Depuis ce temps les préparations de l'iodimine ont une application courante en médecine.

En raison de l'augmentation des applications de l'iodimine ainsi que de l'intérêt général témoigné par le monde médical, j'ai trouvé utile d'étudier les propriétés chimiques du susdit composé. Les résultats de ces recherches sont exposés dans ce travail.

L'action des chlorures sur la pipérazine a été peu étudiée jusqu'à présent et on trouve peu de chose à ce sujet dans la littérature chimique. La plupart des travaux concernent l'action du chlore et du brome sur la pipérazine, mais on ne trouve aucune mention de l'action de l'iode sur la pipérazine.

Schmidt et Wichmann (3) en faisant agir l'hypochlorite de soude sur la pipérazine ont obtenu la N.N-dichlorpipérazine :



Ce composé se présente sous la forme de cristaux qui fondent à 71°C, et se décomposent à 80°C. Les cristaux sont peu solubles dans l'alcool. Au contact prolongé de l'eau ce composé se transforme en chlorhydrate de pipérazine.

De même on a obtenu un dérivé bromé analogue au précédent

(1) Dr E. Leyko, *Farmakologja i Stosowanie Lecznicze Jodu, Medycyna Doswiadczalna i Spoleczna*, vol. IV-V, 1925.

(2) Nom et mode de fabrication de l'iodimine déposés.

(3) Schmidt et Wichmann, *D. ch. G.*, t. 24, p. 3244.

par son mode de structure, décrit par Chattaway et Lewis (4). Ce composé se présente sous forme de cristaux jaunes, très instables, se décomposant à 79-80° C.

Il était intéressant d'établir quel composé on obtiendrait en faisant agir l'iode sur la pipérazine. Comme je l'ai dit précédemment, et ce qui a été confirmé plus tard au cours de recherches plus précises, en broyant la pipérazine avec l'iode en présence d'eau et en concentrant ensuite cette solution aqueuse, il se forme un nouveau composé qui se présente sous forme de jolies aiguilles cristallines, facilement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Le contenu de l'iode dans ce composé est environ de 59 0/0, d'où un atome-gramme d'iode correspond à une molécule-gramme de pipérazine. La détermination de la formule de ce composé et la marche de la réaction entre l'iode et la pipérazine forment justement l'objet de ce travail.

La réaction entre l'iode et la pipérazine peut former une mono- ou di-iodopipérazine par la substitution d'un ou de deux atomes d'hydrogène dans le groupe imine de la pipérazine par l'iode. Il convient de supposer ces composés sous les formules suivantes :



L'acide iodhydrique qui se dégage peut réagir de nouveau sur la pipérazine en produisant un monoiodhydrate ou un diiodhydrate de pipérazine de formules $C^4H^{10}N^2.HI$ et $C^4H^{10}N^2.2HI$ (III et IV).

Par analogie avec les autres composés qui contiennent des halogènes à côté de l'azote, on pouvait supposer que les composés I et II ne seront point stables et pourront subir de profondes transformations. Au commencement de l'action de l'iode sur la pipérazine apparaît d'abord une masse jaunâtre, insoluble dans l'eau qui se transforme en iodimine sous l'influence de la chaleur. Cette réaction prouve que le produit incolore se forme après la désagrégation du produit transitoire de couleur jaune.

Les iodhydrates de pipérazine des formules III et IV qu'on pouvait attendre de l'action de l'iode sur la pipérazine et qui n'étaient point connus jusqu'à présent, ont exigé des observations plus précises. Dans ce but il fallait les obtenir et comparer avec les composés isolés des produits de l'action de l'iode sur la pipérazine.

La définition de la formule de l'iodimine ainsi que la marche de la réaction de ce composé présentait certaines difficultés dues à ce que les composés I, mono-iodopipérazine et III, mono-iodhydrate de pipérazine ainsi que II, diiodopipérazine et IV, diiodhydrate de pipérazine diffèrent entre eux par une petite quantité d'iode et d'azote et que les méthodes analytiques usuelles étaient insuffisantes pour définir la formule empirique.

(4) Chattaway et Lewis, *Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 953.

Partie expérimentale.

Expérience I.

Conformément à la relation de l'iode à la pipérazine adoptée dans la fabrication de l'iodimine, on a successivement ajouté 44 gr. d'hydrate de pipérazine $C^4H^{10}N^2.6H^2O$ broyée dans un mortier, 20 gr. d'iode pulvérisé. De cette façon on a obtenu une masse jaune claire à laquelle on a ajouté 30 gr. d'eau et on a remarqué après une trituration prolongée que l'iode était totalement absorbé. A la fin de cette réaction on a ajouté encore 150 cc. d'eau et le tout a été placé dans une capsule chauffée au bain-marie jusqu'à 70-80° C. Le produit de la réaction de l'iode avec la pipérazine coloré en jaune tout d'abord passait graduellement dans la solution sans laisser de traces insolubles. On n'a pas remarqué de dégagement de bulles de gaz pendant toute cette réaction. Après la concentration de la solution au bain-marie jusqu'au commencement de la cristallisation, le contenu de la capsule étant refroidi on a ajouté une double quantité d'alcool, ce qui a produit un abondant précipité cristallin. Ce précipité a été filtré, lavé à l'alcool, puis à l'éther. On a obtenu ainsi 25-27 gr. d'un produit incolore sous forme d'aiguilles cristallines.

Dans le filtrat condensé on a trouvé encore une certaine quantité du produit mais moins pur. Le deuxième filtrat concentré de nouveau présente un liquide dense, jaune verdâtre qui ne cristallise plus. L'évaporation poussée plus loin provoque un dégagement d'ammoniaque et la réaction du liquide devient alcaline.

Expérience II.

Cette expérience a été faite afin de résoudre la question qui se posait de savoir s'il était possible d'obtenir un diiodhydrate de pipérazine par l'action de l'iode sur la pipérazine.

Dans ce but on a employé $12^{gr},7$ d'iode et $29^{gr},4$ de pipérazine, ce qui correspond à une molécule-gramme d'iode pour 3 molécules-grammes de pipérazine. La marche de la réaction est la même que précédemment, sauf qu'on a employé seulement 75 cc. d'eau.

Après la concentration de la solution et l'addition d'alcool on a obtenu une 1re fraction de $11^{gr},65$ d'une substance cristalline. Après une seconde concentration du filtrat on a obtenu une 2e fraction de $3^{gr},75$ d'une substance cristalline. Enfin une troisième concentration du filtrat a donné une 3e fraction de $2^{gr},85$ d'une substance cristalline de couleur jaunâtre. Au total on a obtenu $18^{gr},25$ de produit cristallin. Les cristaux des trois fractions se ressemblent au point de vue physique ainsi que chimique, ils possèdent la même forme, ils ont presque le même point de fusion (ou de décomposition), ils sont facilement solubles dans l'eau ou l'alcool, et sont insolubles dans l'éther.

On n'a pas trouvé de notables différences entre la 1re et la 2e fraction quant au contenu d'iode. Les analyses données ci-dessous ont démontré que dans les susdites fractions le contenu d'iode

est dans la proportion d'an atome d'iode pour une molécule de pipérazine.

Dans la 3e fraction, la quantité d'iode était moindre, vu son impureté, mais il est probable que la proportion entre l'iode et la pipérazine reste la même que dans les fractions précédentes.

Détermination de l'iode(d'après la méthode de Carius).

Fraction II, subst., 0^{gr},3580 ; Agi, 0^{gr},3980 ; I 0/0, 58,46. — Fraction III, aubst., 0^{gr},3512 ; AgI, 0^{gr},3512 ; I 0/0, 54,05. — Théorie pour $C^4H^{11}N^2I$: I 0/0, 59,35.

Cette expérience nous permet de conclure qu'aucune des fractions ne constitue un produit contenant un dérivé di-iodé de la pipéraziue et que dans ces conditions une formation de diiodhydrate de pipérazine n'a point lieu.

Les propriétés du corps cristallin obtenu par l'action de l'iode sur la pipérazine dans la solution aqueuse chauffée et nommé iodimine sont les suivantes. Ce sont de très beaux cristaux incolores, probablement hexagonaux, facilement solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, l'acétone et le chloroforme. La solution aqueuse des cristaux est neutre au tournesol. Pendant le chauffage des cristaux dans des tubes capillaires on n'observe aucun changement jusqu'à 240°C, mais au-dessus de cette température on observe une décomposition progressive, la masse cristalline prend une couleur plus foncée, brunit et fond entre 253-255°C. Si l'on augmente le chauffage, la décomposition se fait plus vite avec dégagement d'iode. Il faut mentionner que la température de la fusion dépend de la vitesse du chauffage : la décomposition du produit a lieu à une température plus basse si on chauffe plus lentement.

Détermination de l'iode (d'après la méthode de Carius.)

I. Subst., 0^{gr},2888 ; AgI, 0^{gr},3172 ; I 0/0, 59,37. — II. Subst., 0^{gr},2467 : AgI, 0^{gr},2716 : I 0/0, 59,58. — Théorie pour $C^4H^{10}N^2HI$: I 0/0, 59,35 ; pour $C^4H^9N^2I$: I 0/0, 59,90.

Détermination de l'azote (d'après la méthode de Dumas).

Subst., 0^{gr},1668 ; N à 14°,5 et 761 mm., 19^{cc},7, d'où N 0/0, 13,28. — Calculé pour $C^4H^{10}N^2HI$: N 0/0, 13,08 et pour $C^4H^9N^2I$: N 0/0, 13,21.

Détermination de la réfraction atomique dans la solution aqueuse (22,21 0/0 à 16°C. Réfractomètre de Pulfrich).

$D_4^{16} = 1,1142$		Calculé pour $C^4H^{11}N^2I$
$n_\alpha^{16} = 1,3710$......	MR_α 46,83	. 41,81
$n_D^{16} = 1,3734$......	MR_D 46,31	42,01
$n_\beta^{16} = 1,3789$......	MR_β 47,01	42,88
$n_\gamma^{16} = 1,3834$......	MR_γ 47,86	43,53

La divergence entre les résultats obtenus peut dépendre de l'état de dissociation de la substance dans la solution aqueuse ce qui ne nous permet point d'utiliser cette méthode pour définir la formule et la structure de ce composé.

Il faut mentionner que la substance en question ne produit pas le dégagement de l'iode de l'iodure de potassium en présence de l'acide chlorhydrique (réaction caractéristique pour les dérivés N-halogénés des amines) et que cette substance ne se décompose pas avec dégagement d'iode sous l'action des acides sulfurique et nitrique pas trop concentrés. Enfin il faut mentionner que sous l'action de la solution du nitrate d'argent sur la solution aqueuse du produit en question l'acide est précipité sous forme de AgI.

Les données analytiques citées ci-dessus n'élucident pas la structure du composé et ne permettent pas de dire si l'on se trouve en présence d'un mono-iodhydrate de pipérazine ou d'une mono-iodo-pipérazine. Pour répondre à cette question il a fallu obtenir les iodhydrates de pipérazine afin de pouvoir les comparer, et en outre, déterminer la quantité d'atomes d'hydrogène actif dans chacune des formules par la méthode de Zerewitinoff (5).

Expérience III.

Mono-iodhydrate de pipérazine $NH(C^2H^4)^2NH.HI$.

On a ajouté à 5 gr. d'hydrate de pipérazine 5 cc. de solution 5*n* acide iodhydrique débarrassée d'iode par le mercure. Après la concentration de ce mélange jusqu'à cristallisation et addition d'alcool, on a obtenu des cristaux qui ont été recristallisés de la solution hydro-alcoolique. Ainsi on a obtenu un iodhydrate de pipérazine qui se présente sous la forme d'aiguilles incolores facilement solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'éther. Les cristaux chauffés dans un tube capillaire en verre fondent en se décomposant à la température de 245° C environ.

Détermination de l'iode (d'après la méthode ordinaire par $AgNO^3$).

I. Subst., 0gr,2000 ; AgI, 0gr,2192 ; I 0/0, 59,23. — II. Subst., 0gr,2000 ; AgI, 0gr,2186 ; I 0/0, 59,08. — Calculé pour $C^4H^{10}N^2HI$: I 0/0, 59,35.

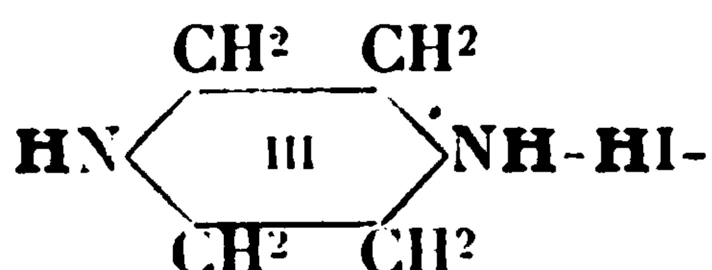
Cette expérience ainsi que ces chiffres confirment que le mono-iodhydrate de pipérazine obtenu est identique au point de vue des propriétés physiques et chimiques avec l'iodimine décrite plus haut. Ces deux composés possèdent la même forme cristalline, le même point de décomposition, le même rapport envers les dissolvants et les mêmes propriétés chimiques.

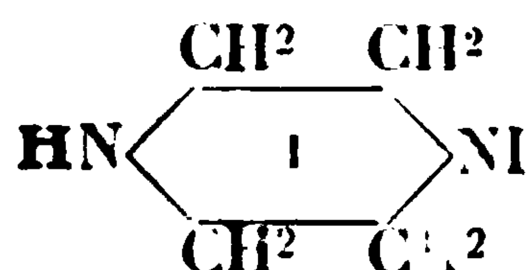
Ces deux composés renferment 3 atomes d'hydrogène actif car ils dégagent 3 molécules-grammes de méthane de CH^3MgI (d'après la méthode de Zerewitinoff) ce que confirment les chiffres suivants :

I. Subst., 0gr,0950. — II. Subst., 0gr,0804 ; CH^4 à 23° et 758 mm., 36cc,0 et 30cc,8. — H actif 3,3 et 3,1 atomes.

(5) *Die Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Veyl, t. 4, p. 793.

En considérant que le mono-iodhydrate de pipérazine possède 3 atomes d'hydrogène actif, ce que démontre la formule III, et que au contraire, la mono-iodopipérazine, d'après la formule I, possède seulement un atome d'hydrogène actif (soulignés dans les formules) :





on peut conclure avec certitude que le composé examiné est identique au mono-iodhydrate de pipérazine. L'absence des propriétés oxydantes, typiques pour les halogènes dérivés des amines, confirme notre conclusion.

Expérience IV.

Diiodhydrate de pipérazine $HI.NH(C^2H^4)^2NH.HI$.

Le diiodhydrate de pipérazine est obtenu en employant l'acide iodhydrique en excès, il cristallise sous forme de lamelles incolores. Pour l'obtenir on ajoute à 5 gr. d'hydrate de pipérazine, 10 cm^3 d'acide iodhydrique (1,98) (6) et la quantité d'alcool nécessaire pour provoquer la cristallisation. Ce composé se dissout plus facilement dans l'eau que le composé mono-iodhydrate de pipérazine, il est difficilement soluble dans l'alcool et ne se dissout point dans l'éther. La décomposition se produit au-dessous de 250°C. A la longue ce produit se décompose partiellement.

Détermination de l'iode (d'après la méthode ordinaire par $AgNO^3$).

I. Subst., 0gr,1990; AgI, 0gr,2745; I 0/0, 74,56. — II. Subst., 0gr,1977; AgI, 0gr,2710; I 0/0, 74,09. — Calculé pour $C^4H^{10}N^2.2HI$: I 0/0, 74,40.

En considérant que le premier produit intermédiaire de l'action de l'iode sur la pipérazine est un corps insoluble de couleur jaune, mentionné plus haut, il fallait établir et étudier les propriétés de ce produit et c'est dans ce but qu'on a exécuté l'expérience suivante.

Expérience V.

A 11gr,5 d'hydrate de pipérazine, broyé dans un mortier, on a ajouté successivement 10 gr. d'iode pulvérisé et 50 cc. d'eau. Dans ce cas la proportion de pipérazine et d'iode était dans le rapport de 3 à 2 molécules, suivant l'équation :



$$3C^4H^{10}N^2 + 2I^2 = C^4H^8N^2I^2 + 2C^4H^{10}O^2.HI$$

admettant la formation de la pipérazine disubstituée par l'iode et en même temps un iodhydrate de pipérazine.

On a obtenu un résidu cristallin et un filtrat incolore. Le résidu a été lavé à l'eau et à l'éther et desséché dans un exsiccateur (9 gr.). Le filtrat incolore a été évaporé au bain-marie et on a obtenu une masse cristalline incolore (5 gr.).

Ce produit cristallin jaune a été analysé.

(6) Débarrassé d'iode par le mercure.

Détermination de l'iode (d'après la méthode de Carius à 300°C).

I. Subst., 0gr,2842; AgI, 0gr,3937; I 0/0, 74,88. — II. Subst., 0gr,2902; AgI, 0gr,4012; I 0/0, 74,57. — Calculé pour $C^4H^8N^2I^2$: I 0/0, 75,18 et pour $C^4H^{10}N^2I^2$: I 0/0, 74,71.

Détermination de l'azote (d'après la méthode de Dumas).

Subst., 0gr,2005; 15 cc. à 14°,5 et 761 mm., N 0/0, 8,40. — Calculé pour $C^4H^8N^2I^2$: N 0/0, 8,28 et pour $C^4H^{10}N^2I^2$: N 0/0, 8,23.

Les résultats d'analyse ne confirment pas la formule empirique de notre composé, car d'après les données ci-dessus la formule peut être : $C^4H^8N^2I^2$ ou $C^4H^{10}N^2I^2$.

Ces deux formules empiriques correspondent aux formules suivantes :



Dans le but d'élucider la question on a recouru de nouveau à des recherches d'après la méthode de Zerewitinoff.

Ces recherches ont démontré l'absence d'hydrogène actif car le composé ne dégage pas le méthane du CH^3MgI, ce qui prouve que le corps jaune cristallin, qui représente la di-iodopipérazine possède la formule II.

La N.N-di-iodopipérazine fraîchement préparée est une substance cristalline jaune clair, qui avec le temps prend une couleur brunâtre. A la température de 100° C la substance se décompose sans fondre et à 110-115°C prend une couleur très foncée, chauffée plus fortement l'iode se dégage.

La di-iodopipérazine est insoluble dans l'eau et l'éther, peu soluble dans l'alcool et plus soluble dans l'acétone. L'eau précipite ce composé de la solution alcoolique, ainsi que l'éther le précipite de la solution dans l'acétone. L'odeur de la di-iodopipérazine ressemble à celle de l'iodoforme. L'action de l'eau ou des solutions alcalines faibles ne le décompose pas tandis que sous l'action des mêmes agents, mais à chaud, on observe la décomposition. Les traces d'acides provoquent la décomposition suivie du dégagement de l'iode. La di-iodopipérazine donne la réaction avec la solution aqueuse de pipérazine ainsi qu'avec la diéthylamine, en formant un liquide incolore.

La masse cristalline incolore, obtenue du filtrat après la formation de di-iodopipérazine (expérience V) possède tous les caractères du mono-iodhydrate de pipérazine, ce que confirment les résultats analytiques suivants.

Détermination de l'iode (d'après la méthode ordinaire par $AgNO^3$).

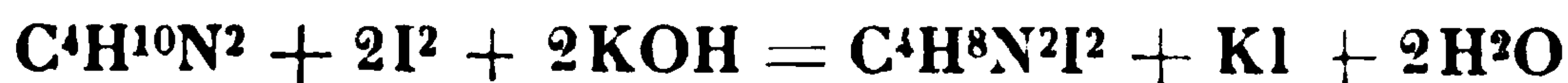
Subst., $0^{gr},1963$; AgI, $0^{gr},2165$; I 0/0, 59,61. — Calculé pour $C^4H^{10}N^2.HI$: I 0/0, 59,35.

Ces données permettent de conlirmer que par l'action de l'iode sur la pipérazine on obtient la N.N.-di-iodopipérazine et le mono-iodhydrate de pipérazine, d'accord avec l'équation mentionnée plus haut.

En considérant la marche de la réaction de l'iode sur la pipérazine, il était intéressant d'étudier cette même réaction, mais en présence de la potasse (KOH). Dans ce but on a fait l'expérience suivante.

Expérience VI.

On a ajouté à $5^{gr},6$ de potasse dans 50 cc. d'eau, $9^{gr},8$ d'hydrate de pipérazine et peu à peu trituré au mortier avec $25^{gr},4$ d'iode pulvérisé. Les quantités de pipérazine, d'iode et de potasse correspondent à l'équation ci-dessous :



$$C^4H^{10}N^2 + 2I^2 + 2KOH = C^4H^8N^2I^2 + KI + 2H^2O$$

La réaction dure plusieurs heures. On obtient la di-iodopipérazine sous forme d'un précipité jaune rose ; le filtrat évaporé donne une substance cristalline qui renferme, comme le confirment les essais, de l'iodure de potassium. Les quantités de di-iodopipérazine et d'iodure de potassium correspondent aux données de l'équation.

Dans le but d'élucider la deuxième phase de la réaction de l'iode sur la pipérazine, il fallait examiner l'action de la di-iodopipérazine sur la pipérazine ainsi que sur la diéthylamine.

Action de la N.N-di-iodopipérazine sur la pipérazine et la diéthylamine.

Expérience VII.

En ajoutant à une solution aqueuse de diéthylamine la di-iodo-pipérazine en excès, on observe que la di-iodopipérazine dans l'eau se dissout facilement et donne une solution limpide, dans laquelle on trouve l'iodhydrate de diéthylamine.

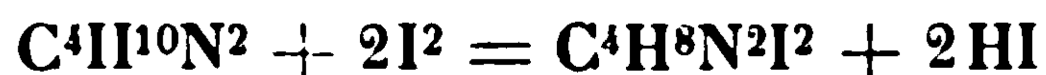
En ajoutant en excès la solution aqueuse de pipérazine à la di-iodo-pipérazine la marche de la réaction est analogue à la précédente. La di-iodopipérazine insoluble et colorée se dissout facilement à 70-80°C. La solution concentrée et additionnée d'alcool précipite un produit cristallin et incolore qui possède toutes les propriétés du mono-iodhydrate de pipérazine.

Dans le filtrat, après séparation des cristaux, on a démontré la présence d'ions IO^3.

Conclusions.

Les expériences ci-dessus mènent à la concluson suivante :

a) La réaction qui se produit entre l'iode et la pipérazine en présence d'eau et à la température ordinaire a lieu suivant la formule:



$$C^4H^{10}N^2 + 2I^2 = C^4H^8N^2I^2 + 2HI$$

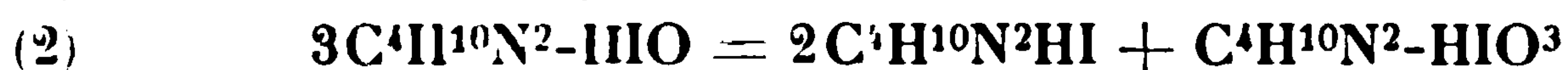
Il se produit de la di-iodopipérazine et de l'acide iodhydrique. La di-iodo-pipérazine avec un excès de pipérazine donne un mono-iodhydrate de pipérazine $C^4H^{10}N^2.HI$.

b) La N.N-di-iodopipérazine est un composé peu stable Elle se décompose sous l'action de la chaleur et des acides faibles et possède des propriétés chimiques analogues à celles des dérivés du chlore et du brome.

Pendant le chauffage de la N.N-di-iodopipérazine en solution aqueuse de pipérazine en excès il se forme un mono-iodhydrate de pipérazine et comme produit intermédiaire il se forme probablement de l'acide hypoiodeux ou son sel avec la pipérazine d'après l'équation suivante :



$$(1) \quad C^4H^8N^2I^2 + C^4H^{10}N^2 + 2H^2O = 2C^4H^{10}N^2\text{-}HIO$$



$$(2) \quad 3C^4H^{10}N^2\text{-}HIO = 2C^4H^{10}N^2HI + C^4H^{10}N^2\text{-}HIO^3$$

c) La formation de l'iodimine à partir de l'iode et la pipérazine peut être expliquée par l'équation suivante :



$$6C^4H^{10}N^2 + 3I^2 + 3H^2O = 5C^4H^{10}N^2\text{-}HI + C^4H^{10}N^2\text{-}HIO^3$$

d) On a constaté l'existence de deux composés iodhydriques de la pipérazine, à savoir un mono-iodhydrate de pipérazine : $C^4H^{10}N^2.HI$ et un diiodhydrate de pipérazine : $C^4H^{10}N^2.2HI$.

A la fin de cette étude je tiens à remercier très sincèrement M. le Prof. E. Gryszkiewicz-Trochimowski pour l'aide qu'il m'a apportée dans l'exécution de ce travail.

Résumé.

L'action de l'iode sur la pipérazine en présence d'eau à la température ordinaire produit la N.N-di-iodopipérazine et le mono-iodhydrate de pipérazine. La N.N-di-iodopipérazine à 70-80° réagit facilement avec la pipérazine en excès et se transforme en mono-iodhydrate de pipérazine et sel iodique de pipérazine.

Il y a deux sels de l'acide iodhydrique et de la pipérazine : le monoiodhydrate et le diiodhydrate.

(Laboratoire Scientifique des Etablissements
Ludwik Spiess i Syn., Varsovie.).

LE CAROTÈNE
ET
LA CROISSANCE DES ANIMAUX

Conférence faite devant la Société Chimique de France et la Société de Chimie biologique, le 1er avril 1930,

Par M. JAVILLIER,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris,
Directeur de Laboratoire à l'Institut des Recherches agronomiques.

Le rapprochement dans le titre de cette conférence de ces deux mots « carotène et croissance » a paru sans doute singulier à ceux d'entre vous qui, en raison de l'orientation de leur activité, ne peuvent suivre le mouvement de fait et d'idées qui entraîne les biochimistes adonnés aux recherches sur la chimie de la nutrition.

Le but de cet exposé est précisément de traduire une curieuse minute de ce mouvement d'opinions et de vous dire dans quelle mesure, suivant les expérimentateurs, ces deux mots « carotène » et « croissance » méritent d'être rapprochés.

Pour s'occuper utilement du carotène au point de vue biochimique, il importe d'abord de le bien connaître en lui-même; c'est pourquoi je vous rappellerai dans la première partie de cette causerie où en est l'histoire chimique du carotène.

En 1826, le pharmacien et chimiste Wackenröder [61], dans une dissertation soutenue à l'Université de Göttingen, puis en 1831, dans une publication du *Geigers Magazine für Pharmazie* dit avoir isolé la matière colorante jaune rouge de la carotte et la désigne sous le nom de « carotine ».

Vauquelin [58], dans son mémoire de 1829 sur l'acide pectique et la racine de carotte, cite, mais sans plus, « un corps gras résinoïde de belle couleur jaune » parmi les principes immédiats de la carotte (1).

En 1847, Zeise [67, 68] cherche à obtenir la carotine à l'état de pureté; il la décrit comme un corps cristallisé, rouge rubis, et il lui attribue, d'après l'analyse élémentaire, la formule C^5H^8 sans vouloir en préciser la grandeur moléculaire. Le pigment de la carotte dont, disons-le en passant, l'on extrait de deux à trois

(1) Le travail expérimental avait été fait avec la collaboration de Bouchardat.

milligrammes pour 100 grammes de matière fraîche, est donc un carbure d'hydrogène. Zeise fait remarquer qu'il se rapproche des carbures de l'essence de térébenthine.

C'est évidemment à l'opinion de Zeise que se réfère Regnault dans l'article « carotine » de son « Cours élémentaire de Chimie ».

Huseman [24], auteur en 1861 d'un long mémoire sur la « carotine et l'hydrocarotine », fait malheureusement dévier ce concept en attribuant à la carotine une formule comportant de l'oxygène $C^{18}H^{24}O$. Les analyses de Huseman ont évidemment porté sur une carotine oxydée, transformée en un isomère de la xanthophylle.

L'existence dans les feuilles de Phanérogames de colorants jaunes associés à la matière colorante verte a été observée dès 1860 par Frémy [21, 22]. Bougarel [7] isole en 1877 des feuilles de pêcher une matière colorante rouge qu'il appelle « érythrophylle ». Mais c'est Arnaud [1, 2, 3], qui, en 1885, identifie le pigment extrait des feuilles au pigment de la carotte. Il l'isole des feuilles d'épinard, le reconnaît dans celles de mûrier, de pêcher, de sycomore, de lierre et montre qu'il est également répandu dans les organes non chlorophylliens des plantes. Arnaud a surtout le mérite de rétablir cette importante notion que la carotine est un carbure d'hydrogène non saturé, il lui attribue la formule $C^{26}H^{38}$ et rectifie son nom en celui de *carotène*.

En 1892, MM. Gabriel Bertrand et Poirault [4], caractérisent le carotène dans des pollens jaunes et orangés et l'extraient du pollen de *Verbascum thapsiforme*.

En 1914, notre collègue M. Bezssonoff [5] l'a identifié dans des cultures de *Fusarium orobanchus*; on l'a depuis lors, retrouvé dans d'autres végétaux inférieurs.

C'est donc, en somme, un pigment très répandu dans le monde végétal.

Les huiles d'origine végétale sont toujours plus ou moins colorées en jaune; cette couleur est liée à la présence de carotène. Nos farines de blé ne sont pas d'un blanc pur; elles sont d'un blanc plus ou moins crème; si vous en lixiviez un échantillon avec un peu d'éther, il s'écoule une liqueur qui renferme de l'huile et est colorée en jaune par du carotène.

Chez les animaux, la présence de carotène n'est pas moins certaine. Il paraît avoir été trouvé pour la première fois dans les calculs biliaires des ruminants par Hans Fischer et Röse (1913) [20]. C'est le carotène qui, *pro parte*, confère au beurre sa teinte d'un jaune plus ou moins marqué (Palmer et Eckles), lui qui donne au *corpus luteum* sa couleur propre.

H. H. Escher [15], qui, de 146 kg. de corps jaune, a retiré 0gr,45 de carotène, a identifié en tout ce carotène animal au carotène de la carotte et au carotène foliaire.

Du sang humain, en un cas à vrai dire exceptionnel, A. F. Hess et V. C. Myers [23] ont retiré du carotène; il semble bien d'ailleurs que ce corps s'y rencontre toujours à l'état de trace; le sérum lui devrait sa teinte plus ou moins ambrée.

M. Verne [59, 60] l'a trouvé, soit en nature, soit en liaison avec des protéides, chez beaucoup d'Invertébrés; pour les détails sur

ces localisations intéressantes. je vous renvoie aux travaux de notre collègue et particulièrement à son excellent ouvrage : « Les pigments dans l'organisme animal ».

Mais abandonnons ces développements historiques, sans poursuivre plus avant l'examen de la répartition du pigment dans le monde vivant afin de prendre contact tout de suite avec ses propriétés.

Le carotène, qui a été extrait des matières premières par le sulfure de carbone ou par l'éther de pétrole, se sépare de sa solution sulfocarbonique par addition d'alcool absolu, sous forme de tablettes rhombiques ou de prismes; par concentration des solutions éthéro-pétroliques, il se sépare sous forme de feuillets presque quadratiques, fréquemment échancrés. C'est un corps que l'on obtient très facilement sous forme cristalline.

La couleur de ces cristaux varie avec leur épaisseur du jaune brillant au rouge cuivré; ils présentent à la lumière réfléchie un reflet intensément bleu ou vert. Ils sont donc curieusement polychromatiques.

Le point de fusion du carotène est donné comme étant 167°,5 à 168° par Zeise, Huseman, Arnaud, Willstätter et Mieg; Escher, le fixe à 173-174°. Mais on peut par des purifications répétées l'élever bien au delà. M. Drummond a pu le porter à près de 185°. Un carotène de carotte préparé et purifié par M[lle] Emerique et moi-même fondait également à 184-185° (point de fusion instantanée au bloo Maquenne).

Les meilleurs solvants du carotène sont le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone où il se dissout abondamment. Dans l'éther ordinaire, la solution est de l'ordre de 1/1000; dans l'éther de pétrole, de l'ordre de 1/1500; dans l'alcool éthylique bouillant, de l'ordre de 1/2000; il est fort peu soluble dans l'alcool éthylique froid et moins encore dans l'alcool méthylique.

Les solutions sulfocarboniques sont, suivant le degré de concentration, de rouge orangé à rouge sang; les solutions dans l'éther et l'éther de pétrole sont d'un beau jaune.

Les solutions donnent un spectre d'absorption à deux bandes dans le vert et le bleu, dont l'emplacement exact varie avec l'indice de réfraction du solvant et la largeur et l'intensité avec la concentration (1).

De ses solutions, le carotène n'est pas adsorbé par divers corps pulvérulents, en particulier par le carbonate de calcium finement pulvérisé et sec, propriété qui est mise à profit pour le séparer des pigments qui l'accompagnent dans les extraits de plantes; il est adsorbé par les charbons de bois suffisamment actifs.

Le carotène donne lieu à quelques réactions colorées, mais qui sont loin d'être spécifiques. Le corps se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une couleur bleu indigo; par dilution le pigment se précipite de la liqueur sous forme de flocons verts.

(1) En solution dans l'alcool à 5 mgr. pour 1000 cc., bande I entre 492 et 478 μμ, bande II entre 459 et 466 μμ; en solution dans le sulfure de carbone à 5 mgr. pour 1000 cc, bande I à 524-510, bande II à 489-475. Willstätter et Mieg donnent : bande 1 = 488-470 ; bande II = 456-438.

Réaction semblable est fournie par l'acide nitrique; l'on obtient de même une coloration bleue transitoire avec l'eau de brome ou avec les vapeurs de brome.

Le carotène pur en solution chloroformique donne avec une solution chloroformique de trichlorure d'antimoine une coloration bleu intense.

Mais il nous en faut venir à l'histoire chimique proprement dite du carotène. Nous avons vu que Zeise l'écrivait C^5H^8, compte non tenu de sa véritable grandeur moléculaire et Arnaud $C^{26}H^{38}$; mais ce sont Willstätter et Mieg [63] qui ont établi définitivement sa formule brute.

C'est une substance éminemment autoxydable. Abandonnée à l'air, elle jaunit et devient progressivement blanche. Elle peut fixer plus de 35 0/0 d'oxygène. L'absorption d'oxygène se produit aussi bien à l'obscurité qu'à la lumière. Willstätter et Escher ont obtenu un produit oxydé correspondant à la fixation de douze atomes d'oxygène : $C^{40}H^{56}O^{12}$, ce qui représente une augmentation de poids de 35,7 0/0.

Il semble que l'autoxydabilité du carotène varie avec le degré de pureté du corps et que, très pur, il serait relativement peu autoxydable.

L'on a décrit des dérivés halogénés du carotène. Arnaud a obtenu un corps à 41,53 0/0 d'iode qu'il écrivait $C^{26}H^{38}I^2$. Le taux d'iode trouvé par Arnaud correspondrait en réalité à celui d'un dérivé triiodé ($C^{40}H^{55}I^3$=41,59 0/0 I). Le dérivé diiodé préparé par Willstätter et Escher, répond à la formule $C^{40}H^{56}I^2$ et renferme, par conséquent 32,1 0/0 d'iode (trouvé 32,5 0/0). Les mêmes savants ont préparé un dérivé bromé à 22 atomes de Br qui est à la fois produit d'addition et produit de substitution : $C^{40}H^{36}Br^{22}$.

Ce qui nous importe surtout est de savoir quelle est la structure exacte du carotène. Ce serait particulièrement intéressant, car il s'agit là de l'un de ces carbures colorés dont on ne connaît encore qu'un petit nombre de types parmi lesquels : l'acénaphtylène, le fulvène et ses dérivés, le rubrène de Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et Marshall Dean, etc...

L'intérêt serait grand aussi pour les biochimistes qui trouveraient dans cette connaissance des suggestions relatives à son rôle biochimique.

Voici où l'on en est à cet égard :

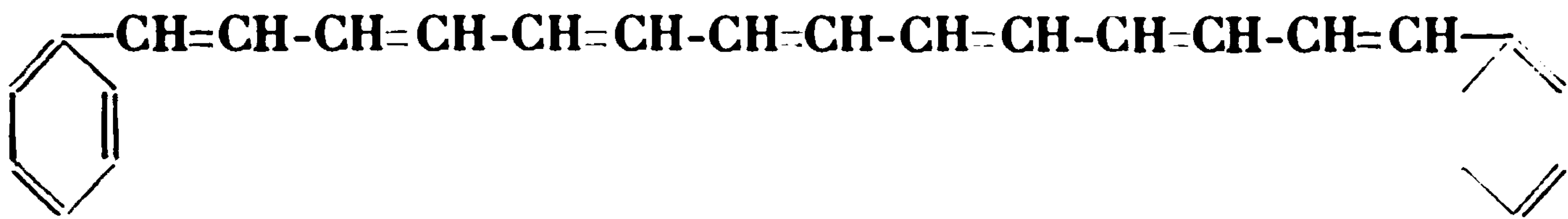
Un travail récent (1928) de Zechmeister, von Cholnocky et Vrabély [65, 66] conduit à une notion importante. Ces chimistes ont étudié l'hydrogénation du carotène. Si l'on traite par l'hydrogène, en présence de noir de platine, du carotène mis en solution et en suspension dans le cyclohexane, on voit la substance atténuer progressivement sa teinte et se décolorer complètement avant que cesse l'absorption d'hydrogène. Une molécule de carotène fixe 22 atomes d'hydrogène. Le corps $C^{40}H^{56}$ a fourni un produit d'hydrogénation de formule $C^{40}H^{78}$. Il est remarquable d'observer que ce corps ne diffère d'un parafène en C^{40} que par 4 atomes d'hydrogène ($C^{40}H^{82}$). Comme le mode d'hydrogénation a été très doux, il est peu vraisemblable, disent les auteurs, qu'il ait provoqué

quelque ouverture de noyau ; *il s'ensuit que le carotène doit posséder, pour une large fraction de sa molécule, une structure aliphatique. Le carbone posséderait donc onze doubles liaisons.*

De ces onze doubles liaisons, huit seulement jouent comme génératrices de couleur. Voici, en effet, quelle est la marche de l'intensité colorante au fur et à mesure de l'hydrogénation. La couleur est tombée à 75 0/0 pour la fixation de $2H^2$, à 50 0/0 pour la fixation de $4H^2$, à 25 0/0 pour la fixation de $6H^2$. Si l'on prolonge la droite qui, graphiquement, exprime le phénomène (1), elle atteint l'axe des abscisses à $8H^2$, c'est-à-dire que la décoloration totale doit être atteinte lors de la fixation de 8 molécules d'hydrogène. En fait, la décoloration complète n'est réalisée que lors de la fixation de $9H^2$, mais sans doute peut-on admettre qu'à la fin du phénomène l'hydrogénation n'intéresse plus seulement les liaisons chromogènes. Ainsi les doubles liaisons paraissent constituer deux groupes : l'un de 8 doubles liaisons qui sont chromogènes et qui sont les premières à se saturer dans l'expérience décrite, l'autre de 3 doubles liaisons qui se saturent ultérieurement et n'interviennent pas dans la détermination de la couleur.

C'est à des vues identiques, mais par des voies différentes (oxydation par l'acide perbenzoique, action du chlorure d'iode) que sont parvenus R. Pummerer et L. Rebmann [41].

Il est intéressant d'observer l'analogie, tant au point de vue couleur propre qu'au point de vue des réactions colorées, entre le carotène et les carbures à fonctions éthyléniques conjuguées de haut poids moléculaire qu'ont étudiés R. Kuhn et A. Winterstein [33]. L'analogie est particulièrement manifeste avec le diphényl-tétradéca-hepta-ène :



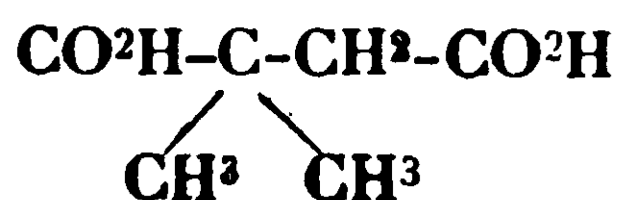
L'on peut déduire de ce rapprochement que, dans le carotène, il y a de nombreuses liaisons éthylèniques conjuguées et que la couleur de ce corps est en relation avec le nombre de ces liaisons.

L'étude de l'oxydation du carotène vient de fournir à P. Karrer et H. Helfenstein [31] de nouveaux éclaircissements sur sa constitution.

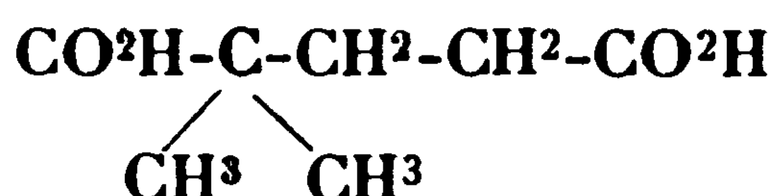
En agitant à froid une solution benzénique de carotène avec du permanganate de potassium en solution aqueuse, il se fait une substance qui, à l'état de concentration, a l'odeur du bois de cèdre, en liqueur étendue celle de la violette et qui paraît être une ionone. C'était, au reste, un fait déjà connu que l'oxydation spontanée du carotène ou son oxydation par l'iode dégage une odeur analogue à celle de l'iris et de la violette. G. Bertrand rappelle cette particularité dans sa note sur le carotène des pollens. L'ionone n'a pas encore été isolée en nature des produits d'oxydation, en raison

(1) En portant en ordonnées les intensités colorantes et en abscisses les quantités d'hydrogène fixées.

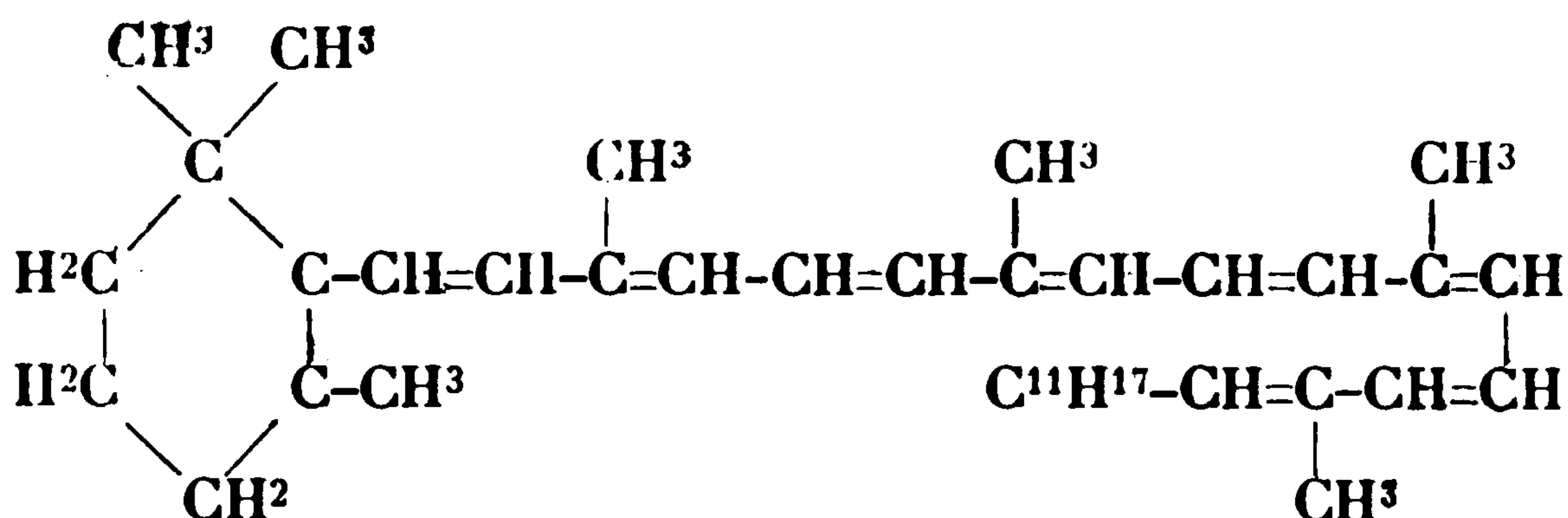
des petites quantités de matières mises en œuvre, mais le corps formé à été caractérisé comme cétone; de plus, l'oxydation permanganique à chaud du carotène donne, entre autres, des corps que l'on retrouve dans l'oxydation de l'ionone, à savoir : l'acide diméthyl-succinique asymétrique et l'acide diméthyl-glutarique asymétrique (I).



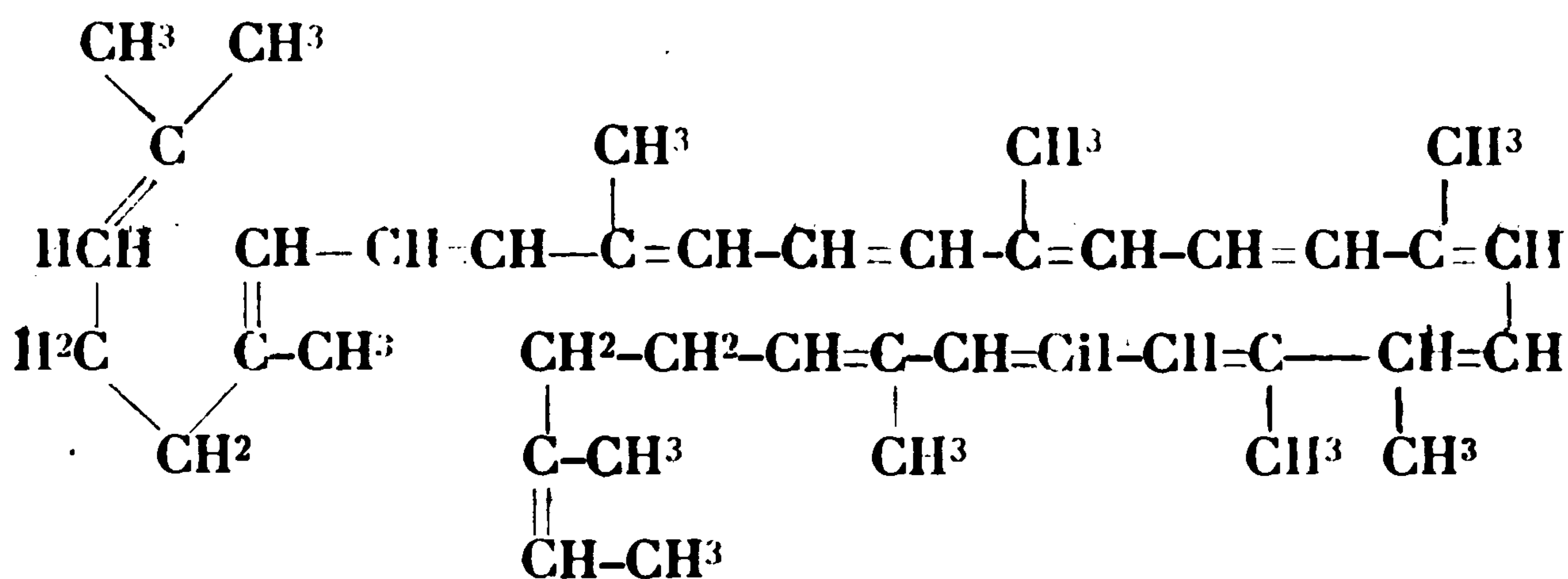
et



(I)



(II)



(III)

Il se fait en outre de l'acide acétique (4 mol.) et de l'acide oxalique.

La formule de constitution du carotène devra évidemment tenir compte de l'ensemble des faits que je viens de rappeler; P. Karrer et ses collaborateurs [32] écrivent, au moins provisoirement, la suivante (II).

Il est possible mais point du tout certain, que la partie $C^{11}H^{17}$ de la molécule comporte, comme l'autre extrémité, une chaîne cyclique.

Si l'on rapproche cette formule de celle que Karrer et Bachmann prête au lycopène (III) l'on voit que le carotène proviendrait de la cyclisation d'une extrémité de la chaîne du lycopène.

Le carotène, dont l'histoire chimique n'est pas, comme vous le voyez, achevée, mais commence à se débrouiller, est, en quelque sorte le chef de file de toute une gamme de principes naturels, dont les uns, comme le lycopène de la tomate, sont, comme lui. des carbures d'hydrogène, d'autres, comme la xanthophylle, présente dans toutes les feuilles, et la lutéine du jaune d'œuf, des composés oxygénés.

L'on réunit tous ces corps sous le nom de *carotinoïdes* ou encore de *lipochromes*. Mais nous ne nous aventurerons pas dans l'étude de tout ce groupe, car c'est maintenant l'étude biochimique propre du carotène dont nous voudrions, à tout le moins, esquisser un aspect.

Quelle est la raison d'être du carotène dans les cellules végétales? dans les tissus et le plasma des animaux? quelle est son origine? son rôle? son évolution? A toutes ces questions nous pourrions répondre par l'exposé de quelques hypothèses et par fort peu de faits positifs. Dans la plante, le rôle physiologique du carotène est sans doute en relation avec son affinité pour l'oxygène et je pourrais vous montrer comment, conformément aux vues de Willstätter et de ses collaborateurs, conformément à celles d'Ewart, l'on se trouve conduit à lui attribuer un rôle direct et important dans l'assimilation chlorophyllienne. Ce ne serait pas, au reste, la seule fonction à envisager.

Mais ce n'est pas ce point de vue auquel j'entends m'arrêter ce soir. Le titre même de cette conférence vous a annoncé que c'est celui de l'intervention éventuelle du carotène dans la croissance des animaux et, pour préciser tout de suite, celui de ses relations avec ce facteur essentiel de la nutrition qu'est la vitamine A.

* * *

Chacun de vous sait ce qui se passe lorsqu'un animal est privé d'une source naturelle de cette vitamine. Soumettez un animal jeune à un régime alimentaire défini, comportant en quantités suffisantes et en proportions relatives équilibrées, des protéides, des glucides, des glycérides, des matières minérales, toutes substances purifiées dans toute la mesure possible et choisies, non au hasard, mais de telles sortes qu'elles répondent à tous les besoins qualitatifs de l'animal, régime comportant en outre des sources appropriées des vitamines autres que la vitamine A.

L'animal (ce sera, par exemple, le rat blanc qui se prête si bien à ces expériences) poursuivra d'abord sa croissance de façon normale, comme des déterminations systématiques de poids et de taille vous en assureront; puis, plus ou moins tôt, suivant les réserves en vitamine A de ses tissus, et particulièrement de son foie, sa courbe de croissance deviendra subnormale, la croissance s'arrêtera, la courbe traduisant le phénomène présentera un plateau plus ou moins prolongé, généralement bref; l'animal souffrira dès ce moment de multiples infections, dont la plus précoce, la plus typique sera une infection des yeux qui conduit à la xérophtalmie et à la cécité. En un temps court, l'animal meurt et son autopsie révèle des altérations organiques que ce n'est pas le lieu de décrire.

Si l'on intervient en temps utile, rien n'est plus simple que de guérir les phénomènes infectieux, que d'arrêter l'ophtalmie, que de faire reprendre la croissance. Fait-on ingérer quotidiennement à l'animal quelques gouttes d'une huile de foie de morue active ou une dose infime de la fraction insaponifiable d'un extrait lipoïdique de feuilles vertes, tout rentre dans l'ordre. Si on dispose de

médicaments assez actifs, la courbe de croissance se redressera presque du jour au lendemain et revêtira une allure normale.

L'huile de foie de morue, l'extrait foliaire et leurs insaponifiables renferment la vitamine anti-infectieuse, anti-xérophtalmique, la vitamine de croissance ou vitamine A liposoluble.

L'idée qu'il existe une connexion entre la vitamine A et les pigments jaunes carotinoïdes a été introduite dans la science par le biochimiste américain Steenbock qui, avec plusieurs collaborateurs, a poursuivi cette étude de 1919 à 1921 [47 à 55]. L'idée vient, en somme, de cette observation que, dans les substances végétales, l'activité vitaminique A, décelable par l'épreuve physiologique, et la pigmentation par des carotinoïdes marchent de pair. Ainsi, la carotte jaune est active, la pomme de terre incolore ne l'est pas ; ainsi les graines de maïs jaunes sont actives, les graines de maïs blanches ne le sont pas. H. Steenbock, M. T. Sell, E. M. Nelson et M. V. Buell énoncent que la vitamine A pourrait être un carotinoïde. En 1920, ils annoncent même que du carotène à point de fusion constant permet à des rats de reprendre leur croissance quand celle-ci a été suspendue par absence de vitamine A dans le régime. Ils n'en concluent pas catégoriquement cependant que le pigment soit la vitamine.

Puis Steenbock lui-même voit des faits qui ne cadrent pas très bien avec ses premières observations. En faisant, par les solvants des graisses, des extraits de différentes matières végétales (racines de carotte, graines de maïs, alfalfa), il constate que l'intensité de la coloration de ces extraits n'est pas parallèle à celle de leur activité. De plus, du maïs jaune, même épuisé à l'éther chaud, — ce qui a abaissé considérablement sa teneur en pigment, — reste encore très actif au point de vue vitaminique. Et lorsque Steenbock et ses collaborateurs s'avisent de rechercher la même corrélation dans des produits d'origine animale (beurre, huile de foie de morue, graisses diverses), ils trouvent que cette corrélation s'affirme assez peu et ils en viennent à conclure que « haute activité vitaminique et haut degré de pigmentation par les carotinoïdes peuvent n'être que pure coïncidence ».

Tandis que Steenbock poursuivait ces travaux, d'autres, dans le même domaine ou dans des domaines voisins, tendaient à dissocier carotène et activité vitaminique. Dès 1916-1917, Palmer, dont le but était, en réalité, d'un autre ordre, avait vu que l'on peut conduire de jeunes poulets de leur naissance à l'état adulte et assurer leur fécondité, avec un régime privé de carotinoïdes ; ces pigments, disait-il, ne sont pas nécessaires à la croissance et à la reproduction, même pour une espèce dont l'œuf renferme une matière grasse pigmentée par des carotinoïdes.

Dès 1919, Drummond [10] avait reconnu que si le carotène brut (crude caroten), par suite assez impur, exerce, à la dose de 3/100000 du régime (ce qui doit faire à peu près trois dixièmes de milligramme par jour, par animal), une légère action chez le rat carencé, la même dose de pigment *cristallisé* est tout à fait inefficace. La question de pureté du produit expérimenté se trouve donc

nettement envisagée par M. Drummond. Le même savant avec miss Coward [12] constate qu'il n'existe pas de parallélisme entre la pigmentation et la teneur en vitamines des matières grasses animales. De la graisse périrénale de porc, par exemple, possède une certaine activité en tant que vitamine A et est cependant incolore (1). M. Drummond conclut dès lors : « Il est peu probable que la vitamine liposoluble soit un membre du groupe des lipochromes. L'association entre facteur de croissance et pigments de ce type doit être regardée comme accidentelle. »

De son côté, Miss Stephenson [56], au laboratoire de Hopkins, a réalisé des expériences sur du carotène, quatre fois recristallisé dans le mélange chloroforme-alcool méthylique, fondant à 172-173° (non corr.). Ce produit s'est montré inactif sur l'animal carencé. Elle constate de plus qu'un beurre très actif au point de vue vitaminique n'est pas inactivé par décoloration au moyen d'un charbon de bouleau. Mais l'expérience prête à quelque critique (durée insuffisante de l'épreuve physiologique) et Palmer dit n'avoir pu la reproduire.

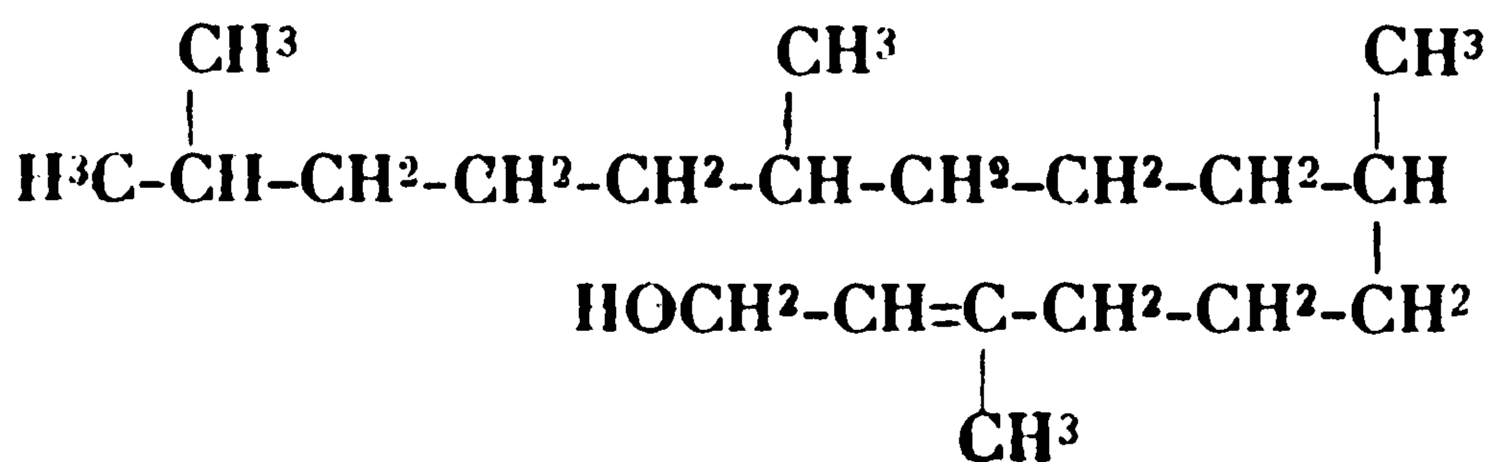
Enfin des expériences de Miss Coward [9] montrent la vitamine A bien souvent associée aux lipochromes, mais ceux-ci peuvent apparaître dans les tissus végétaux avant que ne soit décelable l'activité vitaminique : « L'activité vitaminique d'un tissu ne saurait, dit-elle, avoir pour mesure sa teneur en lipochromes. »

En somme, quel était l'état de l'opinion vers 1922? Eh bien, l'on avait tendance à dissocier carotène et facteur A. Palmer dans son livre « Carotinoïds and related pigments » paru à cette époque, l'énonce nettement : « Nombre de faits, dit-il, montrent que les « carotinoïdes ne jouent pas un rôle défini dans la nutrition ou « dans le métabolisme, au moins chez les animaux supérieurs » et plus loin... « Carotinoïdes et vitamine A ne peuvent être identiques » et plus loin encore... « il y a une relation assez bien définie « (a fairly définite correlation) entre la présence des carotinoïdes et « du facteur A dans les tissus végétaux, mais il n'y en a aucune « dans les tissus animaux et les graisses d'origine animale. Les « animaux possèdent le pouvoir de séparer carotinoïdes et fac- « teur A. »

Quand, en 1923, au laboratoire de Chimie de la Société d'Hygiène alimentaire et de l'Institut des Recherches agronomiques, j'ai commencé à m'intéresser au facteur A de croissance avec la collaboration de M. P. Bande et de Mlle S. Lévy-Lajeunesse, je m'en tenais au fait expérimental publié par Drummond, que le carotène pur ne se comporte pas chez l'animal comme vitamine de développement, fait reproduit dans l'excellente monographie des vitamines que donnèrent Mme Randoin et M. Simonnet [42]. Nos recherches de cette époque, guidées par des idées théoriques qu'il n'y a pas lieu de rappeler ici, se sont dirigées, non du côté du carotène qui paraissait hors de cause, mais du côté du phytol, alcool incolore, liquide, non saturé, qui rentre dans la constitution de la chlorophylle. Il

(1) Il faut, à la vérité, un taux élevé de cette graisse dans le régime pour reconnaître une telle activité.

n'est peut-être pas sans intérêt que vous vouliez bien jeter les yeux sur la formule que l'on prête actuellement au phytol (Gottwalt Fischer) :



et que vous la compariez avec celles du carotène et du lycopène.

De notre travail [27], voici les deux résultats essentiels : les animaux phytolés ne se comportent pas autrement que des animaux carencés; le phytol *pur* est donc inactif en tant que vitamine A ; la substance active des insaponifiables d'extraits de feuilles n'est pas le phytol. M. Drummond a, plus tard, reconnu lui aussi l'inactivité de cet alcool. A titre d'hypothèse, nous avons ajouté que la substance active pourrait cependant avoir avec le phytol quelque rapport d'origine ou de constitution

Le deuxième fait qui ressort de notre travail est le suivant : notre phytol, obtenu à partir d'une phœophytine issue elle-même de chlorophylle d'ortie, n'était pas pur d'emblée. Les échantillons non purifiés étaient légèrement colorés en jaune ; ils renfermaient une trace de carotène comme l'on s'en est assuré par l'examen spectroscopique. La quantité de pigment était extrêmement faible : l'indice d'iode du produit n'était pas affecté d'une façon mesurable par sa présence. Eh bien ! ces phytols colorés par une trace de carotène étaient doués d'une certaine activité ; ils étaient certes incapables de compléter le régime de base d'une façon suffisante pour assurer à nos animaux une croissance normale, mais ils leur permettaient d'atteindre un poids plus élevé que celui des témoins et leur accordaient une certaine survie. Bien plus, ces échantillons se sont montrés capables de guérir, au moins passagèrement, des animaux présentant un début d'ophtalmie et de redonner à leur courbe de poids qui commençait à décliner une allure temporairement ascensionnelle.

Ce fait, comme nous le disons dans notre mémoire, eût pu incliner notre esprit vers l'idée que le carotène est le principe actif, si celui-ci n'était apparu comme hors de cause depuis l'expérience de M. Drummond. De même, dans des essais systématiques d'épuisement de feuilles séchées par les solvants appropriés, nous avons vu nos produits rester physiologiquement actifs tant qu'ils restaient colorés par le carotène.

Par contre, des observations faites sur des huiles de foie de morue nous avaient montré qu'à une forte pigmentation pouvait ne pas correspondre une forte activité et, surtout, nous avions réussi à décolorer des extraits acétoniques d'ortie et à leur reconnaître une activité faible sans doute, mais décelable cependant [27].

Nous étions ainsi en présence de faits expérimentaux qui plaidaient dans deux sens différents ; aussi avions-nous, avec la pru-

dence que dictait l'expérience, simplement insisté sur la « ténacité avec laquelle le facteur A reste associé au carotène ».

Les expériences qui conduisirent Drummond, Channon et Coward [13] à réaffirmer, en 1925, l'inactivité du carotène au point de vue croissance des animaux et celle des chimistes japonais Takahashi et Kawakami, qui, en 1923, isolèrent de l'huile de foie de morue une substance semi-cristalline, *incolore*, *oxygénée*, qui guérit la souris carencée en facteur A, n'étaient pas faites pour modifier notre position.

L'opinion générale professée en 1928 est condensée dans cette phrase qu'écrit M. Lecoq dans son livre : « Les Aliments et la Vie » : « Lipochromes (lutéine, carotène) et vitastérines A voisinent « fréquemment, mais il n'y a pas identité entre ces substances. »

Or, dans le courant de 1928 et 1929, l'opinion s'est, dans une certaine mesure, redressée en faveur du carotène vitamine A et ceci mérite d'être examiné de près.

Ce changement de front est marqué par un travail de Hans von Euler et ses collaborateurs, qui eut pour point de départ l'étude des réactions carotiniques que fournit le sérum sanguin.

Beth von Euler, H. v. Euler et Harry Hellström [16] recherchent quelle est l'activité, sur le rat carencé, de doses de carotène s'étageant entre un millième et quinze millièmes de milligramme pro die. Une action positive fut décelable à partir de cinq millièmes de milligramme. il est assez difficile de se faire une idée précise de ce travail au point de vue expérimental car les auteurs ne fournissent de précisions ni sur le carotène, ni sur leur technique de détection physiologique de la vitamine. Avec une prudence qu'il convient de reconnaître et en raison de petites divergences dans les caractères spectroscopiques de la solution huileuse de carotène et de l'huile de foie de morue de haute activité vitaminique, les auteurs écrivent : « Il est possible cependant que la vitamine A ne « soit pas le carotène lui-même. »

H. von Euler, associant alors à son effort M. P. Karrer, le savant chimiste de l'Université de Zurich, cherche s'il va retrouver même activité à des carotènes hautement purifiés [17 ; 18]. Les expériences de 1920 portent sur trois échantillons de carotène issus de la carotte, fondant le 1er à 179°, les deux autres, recristallisés jusqu'à neuf fois dans la benzine légère ou dans l'hexane, sous azote, à 182-183°.

Un centième de milligramme de ces préparations confère au rat carencé l'aptitude à reprendre sa croissance avec un accroissement moyen de poids de 0^{gr},50 par jour.

Mais, soulignent les auteurs, il reste possible que l'activité physiologique soit due à une trace d'une substance hautement active accompagnant le corps cristallisé. Evidemment le souvenir des discussions relatives à l'action antirachitique du cholestérol et de la découverte de l'ergostérol irradié actif hante l'esprit des observateurs.

En tout cas, disent-ils, nos préparations de carotène les plus pures sont les préparations de vitamine A les plus actives que l'on ait obtenues jusqu'ici.

Peut-être est-ce l'instant de rappeler qu'étudiant récemment un échantillon de carotène d'épinard provenant du laboratoire du Museum, où Arnaud identifia le premier carotène foliaire, échantillon volontairement non purifié par nous, cristallisé de premier jet, fondant à 168°, nous avons, Mlle Emerique et moi [30], trouvé à cette préparation une activité vitaminique du même ordre : *un centième de milligramme*, et même moins (0mgr,007 p. ex.) possède une activité vitaminique manifeste et parfaitement mesurable.

Un dixième de milligramme guérit complètement le rat carencé quand on intervient alors que l'animal a perdu 10 0/0 du poids maximum qu'il avait atteint et que les accidents infectieux, oculaires et autres, sont évidents. L'animal récupère pendant le mois que durent les observations, une marche de développement normale. *Un centième de milligramme* a une action *préventive* nette, empêchant pendant bien des semaines l'apparition de la xérophtalmie et assurant une croissance, sinon normale, du moins subnormale et continue.

L'échantillon expérimenté, que nous devions à l'obligeance de notre collègue, M. Fosse, *datait de quarante ans* et, autant que l'on puisse comparer avec des carotènes de date plus proche, n'avait rien perdu de son activité.

Nous avons aussi reconnu une activité de même ordre à des carotènes de carotte cristallisés de premier jet.

Euler et Karrer ont établi également l'activité vitaminique d'un carotène extrait de feuilles d'ortie.

Ainsi des carotènes d'origines diverses, plus ou moins purs ou plus moins anciens, peuvent donc bien posséder l'action biologique que nous attribuons à la vitamine A et l'activité est loiu d'être aussi faible que l'on pouvait le supposer d'après les premières expériences sur le carotène brut faites par M. Drummond.

Nous retrouvons la même conclusion dans un travail de Collison, Hume, Smedley Mac Lean et Smith [8]. Un carotène extrait de feuilles de chou (p. f. 178°) assure la croissance du rat à la dose de trois millièmes de milligramme ; un carotène de carotte (p. f. 169°) et un carotène d'épinard (p. f. 164°) à dose un peu plus élevée (un centième de milligr.). *La vitamine A paraît*, disent ces auteurs, *constituée par du carotène à l'état de pureté.*

C'est la même opinion qui se dégage du travail de Th. Moore [35, 36]. Cet expérimentateur utilise deux échantillons de carotène mis à sa disposition par von Euler et A. Morton, un troisième échantillon, préparé par Karrer, et fondant, après neuf cristallisations dans le pétrole léger, à 174°, un quatrième préparé par lui-même (p. f. 174°) plusieurs fois recristallisé dans un mélange alcool méthylique-chloroforme, puis cinq fois dans le cyclohexane. *Tous ces carotènes sont actifs au centième de milligramme* ; ils guérissent la xérophtalmie, ils assurent le développement. Moore conclut : *Le carotène possède l'action physiologique de la vitamine A, et il considère comme tout à fait improbable que l'activité soit due à quelque impureté.*

Un peu plus tard, il reconnaît l'activité d'un carotène brut retiré de l'huile de palme (p. f. 162°).

En somme, voici avec v. Euler, Karrer, Collison, Moore, tout un groupe d'expérimentateurs qui, avec, il est vrai, des réserves plus ou moins explicites ou formelles, réaiguillent notre attention vers l'activité vitaminique du carotène. On a vu que nous-même, avec Mlle Emerique, reconnaissons l'activité de carotènes empruntés à des sources différentes, mais j'entends de carotènes *bruts*, cristallisés de premier jet, certainement impurs, si bien que nos expériences personnelles laissent entièrement de côté, jusqu'ici tout au moins, la question de savoir si les mêmes corps, libérés de toute impureté, resteraient actifs. Mais Euler et Karrer nous assurent eux, que des carotènes, *même hautement purifiés*, sont très actifs.

Il est temps d'atténuer l'impression que ces faits pourraient laisser dans l'esprit.

M. Drummond nous fait entendre, en effet, une toute autre note [11, 14].

Notre savant collègue reprend ses observations de 1919 et 1925; il purifie du carotène par des recristallisations dans l'hexane normal et obtient un corps de point de fusion 184°,9. *Ce corps n'a pas les propriétés de la vitamine A.* C'est pourtant bien du carotène ; il en a le spectre d'absorption et en donne les réactions colorées. Cependant quelques-unes des préparations de M. Drummond provoquent à dose massive (1/2 mmgr.) chez l'animal carencé, une faible reprise de croissance. M. Drummond pense que les préparations de carotène, même apparemment très pures, qui manifestent une haute activité, sont souillées de la véritable vitamine non encore isolée. De quelle extraordinaire puissance physiologique ne serait-elle pas alors?

Enfin il y a encore autre chose. On se rappelle que des chimistes japonais avaient isolé, dès 1923, de l'huile de foie de morue, une substance incolore se comportant comme agent de croissance.

Il ne semble pas que Takahashi et Kawakami se soient trouvés en présence d'une espèce chimique bien définie; mais depuis lors (publication et brevet de 1929) Shimizu et Katakeyama [45, 46], s'inspirant de faits que je ne puis ici développer, ont obtenu, à partir de la fraction insaponifiable de l'huile de foie de morue, un corps qu'ils isolent sous forme d'une combinaison avec l'acide désoxycholéique. Cette combinaison, la *gallostérine*, serait un désoxycholéate de vitamine A. C'est un corps cristallisé en aiguilles jaunes formant des rosettes, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther ou le chloroforme, par suite facile à séparer de la vitamine A et du cholestérol. Il répond à la formule $(C^{24}H^{40}O^{4})^{5}C^{27}H^{44}O^{2},H^{2}O$.

De cette combinaison, la vitamine elle-même peut être libérée; il suffit de chauffer le désoxycholéate à 40° dans le xylène en atmosphère d'anhydride carbonique ; la vitamine libérée passe en solution. Par distillatton dans le vide profond, l'on parvient à isoler la vitamine elle-même.

C'est, disent les savants japonais, un corps de formule $C^{27}H^{44}O^{2}$ (ce serait sans doute un oxystérol) de p. f. 187°, cristallisé en longues aiguilles, difficilement soluble dans l'alcool, facilement soluble dans le chloroforme ou l'éther, rétablissant la croissance de la

souris carencée à des doses de trois à cinq centièmes de milligramme. Ils l'appellent *vitostérine*. Nous dirons *vitostérol* pour nous conformer aux principes de la nomenclature internationale.

***

Peut-être faut-il arrêter un instant ce long exposé de faits, réduire ceux-ci à ce qui est essentiel, mettre en valeur les oppositions et ajouter quelques interprétations.

Le carotène brut issu des végétaux est agent de croissance et agent antiinfectieux ; il guérit les troubles liés à la carence en vitamine A. Ces propriétés peuvent, si les conditions de conservation sont favorables, persister un temps extrêmement long. Au point de vue pratique, ces deux conclusions sont fort importantes.

Mais le carotène tout à fait pur conserve-t-il ses propriétés vitaminiques? Vous n'avez pas été sans être frappés de l'opposition entre des résultats dus à des expérimentateurs aussi avertis que ceux que j'ai cités, comme aussi des différences entre les constantes physiques des corps expérimentés. Les points de fusion des carotènes essayés se sont répartis depuis 162° jusqu'à 185°. Le carotène d'Arnaud fond à 168° ; les carotènes de Karrer à 177° et 183°, le plus pur de Drunmond à près de 185°.

Il semble que les expérimentateurs, lorsqu'ils ont cherché à purifier le carotène, aient eu quelque peine à réaliser cette purification.

Elle ne paraît pas cependant d'une extrême complication : M[lle] Emerique et moi, partant d'un carotène de carotte cristallisé de premier jet, avons, par une méthode qui nous est personnelle, élevé, presque d'emblée, son point de fusion à 184-185° au bloc Maquenne. Un autre carotène recristallisé par nous sept fois, par la technique que nous indiquerons en temps utile, avait, au bloc, comme point de fusion instantanée, 185°.

Quant à l'opposition des résultats, elle est catégorique. Euler, Karrer, Collison, Moore disent : « du carotène dont la purification a été très soignée est actif. » Drummond dit : « mon carotène très pur n'est pas actif ». Et il ajoute : « le carotène des autres expérimentateurs n'est pas absolument pur ; c'est l'impureté qui joue le rôle attribué au carotène ».

Le premier groupe d'expérimentateurs cherche, dans des particularités de l'épreuve biologique, des raisons aux divergences observées.

Ainsi, Moore suggère que l'absence de matières grasses dans le régime peut renverser les résultats ; mais les expériences qu'il réalise lui-même lui montrent qu'il n'en est rien [37]. Des expériences faites par M[lle] Emerique et moi-même sont d'accord avec celles de Moore.

L'on dit encore : si le régime de base ne comporte pas de facteur anti-rachitique, l'influence du carotène en tant que facteur A peut rester inobservable, le carotène n'ayant par lui-même aucune activité antirachitique. Mais un régime, même très pauvre ou privé de facteur D, n'est pas rapidement rachitique s'il n'est pas déséquilibré dans son rapport $\frac{P}{Ca}$ et, dans les limites de temps que com-

portent les expériences, ce n'est pas un obstacle à la constatation de l'activité de la vitamine A; je l'ai, avec M. Baude, puis avec Mlle Emerique, maintes fois constaté [29].

L'on dit encore : les doses expérimentées par M. Drummond sont trop élevées. Mais ce savant a aussi utilisé des doses faibles, de l'ordre de grandeur de celles utilisées par M. v. Euler.

Nous avons dit nous-même : il faut faire grande attention au mode d'administration du carotène. S'il est incorporé à la masse alimentaire, il peut perdre très vite son activité; il faut l'administrer à part, en solution huileuse conservée à l'abri de toute action oxydante. Mais il est peu probable que cette faute technique ait été commise.

Ainsi les explications jusqu'ici fournies paraissent bien inefficientes et les oppositions de fait restent pour l'instant inconciliées.

Tout ceci vous montre, en attendant une conciliation de faits qui ne saurait tarder, combien l'on doit, dans de pareils travaux, qui exigent tout à la fois de bonnes techniques chimiques et de bonnes techniques physiologiques, exposer clairement les conditions expérimentales; c'est ce qu'omettent de faire bien des expérimentateurs ; c'est ce qui rend l'étude critique des faits assez délicate et retarde la solution des questions.

A ce propos, je voudrais tout au moins dire ici, pour ceux d'entre vous qui ne pratiquent pas ces méthodes de recherches sur l'animal, à quel degré de finesse elles peuvent atteindre.

L'on peut non seulement dire d'une substance qu'elle possède ou non l'activité vitaminique A mais doser l'activité.

J'ai donné avec M. Baude et Mlle Lévy-Lajeunesse [28] une technique de dosage physiologique de la vitamine A, défini une unité, montré qu'il y a une dose au-dessous de laquelle le dosage proprement dit est impossible : c'est la dose tout juste capable de maintenir l'animal jeune en équilibre de poids ; mais, au-dessus de cette dose, les dosages acquièrent une étonnante finesse. Avec un carotène actif, les courbes de la reprise de croissance pour un, deux, trois centièmes de milligramme sont foncièrement différentes et fournissent d'excellents éléments de mesure. Lorsqu'on approche de la courbe optima, la finesse du dosage est bien atténuée.

A l'opposition des faits relatifs au carotène lui-même s'adjoint ce fait expérimental, qui n'est pas favorable à l'idée du carotène substance active, que des milieux incolores et mieux le vitostérol incolore des savants japonais se comportent comme vitamine A. Il faut, à la vérité, observer que le vitostérol n'apparaît pas d'une activité énorme ; il semble moins actif, et notablement, qu'un carotène non purifié. Ce n'est pas lui qui souille à titre d'impureté les carotènes actifs, à moins que l'activité maxima ne soit fonction de l'association de deux principes : l'un coloré qui serait un carotène, l'autre incolore qui serait un vitostérol.

Il serait peut-être plus tentant d'admettre que le carotène parfaitement pur et le vitostérol parfaitement pur sont l'un et l'autre inactifs en tant que vitamine A et que leur activité, quand on l'observe, serait liée à l'adsorption par l'une et l'autre de la vitamine authentique. C'est à une telle idée que se rattachait récemment

M. Bezssonoff [6] en ce qui concerne le carotène et c'est une telle idée que nous émettions Mlle Emerique et moi, dans notre dernière note, en faisant allusion à la fois au carotène et au vitostérol. L'on ne peut s'empêcher précisément de remarquer que les milieux naturels qui possèdent une grande activité vitaminique A renferment toujours côte à côte un carotène et des stérols. La séparation n'est même pas toujours très aisée.

Je disais tout à l'heure « un carotène » et non « le carotène » ; c'est qu'en effet il n'existe pas qu'un carotène. En dehors même des corps très voisins que la nature nous offre tout préparés comme le lycopène, qui est inactif en tant que facteur A, il y a les isomères que la structure même du carotène permet de prévoir.

L'activité ne serait-elle pas liée à la constitution ? à l'existence de certaines fonctions polyènes conjuguées et peut-être aussi à la nature des groupements qui figurent aux extrémités de la chaîne non saturée ? N'y aurait-il pas un certain carotène actif à l'exclusion des autres ?

Et, par ailleurs, n'est-on pas aussi autorisé à penser que la même fonction vitaminique pourrait appartenir à des corps même très différents, colorés ou non ?

La seule chose qui importe, c'est qu'ils possèdent le groupement fonctionnel actif, la grandeur ou les modalités de l'activité se trouvant seules conditionnées par le reste de la molécule. C'est bien conforme n'est-ce pas ? à ce que nous enseigne, dans d'autres domaines, la pharmacodynamie ?

Sans doute regretterez-vous que je ne vous apporte pas ce soir la solution de ce curieux et difficile problème. Mais tel est le but même des conférences que nous instituons ici : saisir les questions alors qu'elles sont encore en voie d'évolution et qu'elles prêtent encore à controverse.

Peut-être penserez-vous aussi que, pour examiner la question des relations éventuelles du carotène avec la vitamine A, j'aurais pu ne pas me renfermer dans les expériences qui ont porté sur l'animal et rechercher ce que valent les arguments tirés de l'observation des spectres d'absorption, ou encore de certaines réactions colorées tant du carotène que des milieux naturels riches en vitamine A. Mais c'eût été là toute une autre conférence et j'ai voulu me renfermer dans ce qu'annonçait le titre même de cet exposé. Pour savoir si le carotène est, ou non, facteur de croissance, est-il d'autre réactif que l'animal lui-même ?

J'aimerais à penser que faits et considérations développés ce soir témoignent de l'étroit besoin d'union entre les disciplines de la chimie pure et de la biochimie et légitiment le groupement en cette salle de nos deux Sociétés.

Peut-être le sujet traité prouvera-t-il à ceux de nos collègues qui n'ont pas encore touché à la chimie de la vie que nous agitons ici des questions, non seulement d'un grand intérêt, mais encore d'un intérêt profondément humain et peut-être aura-t-il la bonne fortune de les attirer à nous. Il leur aura, en tout cas, prouvé une fois de plus que, souvent, c'est au milieu des incertitudes, des contradic-

tions dont l'avenir dira qu'elles sont plus apparentes que réelles, des hypothèses justifiées ou non, que nous nous acheminons vers la connaissance de la vérité.

BIBLIOGRAPHIE

1. ARNAUD (A.). — Recherches sur les matières colorantes des feuilles; identité de la matière rouge orangé avec la carotine $C^{18}H^{24}O$, *C. R.*, 1885, t. **100**, p. 751.
2. ARNAUD (A.). — Recherches sur la composition de la carotine; sa fonction chimique et sa formule, *C. R.*, 1886, t. **102**, p. 1119.
3. ARNAUD (A.). — Dosage de la carotine contenue dans les feuilles des végétaux, *C. R.*, 1887, t. **104**, p. 1293.
4. BERTRAND (Gabriel) et POIRAULT (G.). — Sur la matière colorante du pollen, *C. R.*, 1892, t. **115**, p. 828.
5. BEZSSONOFF (N.). — Sur les pigments des Fusarium, *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 448.
6. BEZSSONOFF (N.). — Vitamine A et carotène, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 529.
7. BOUGAREL (Ch.). — Sur une nouvelle matière colorante rouge accompagnant la chlorophylle, *Bull. Soc. chim.*, 1877, t. **27**, p. 442.
8. COLLISON (D. L.), HUME (E. M.), SMEDLEY MAC LEAN et SMITH (H. H.). — The nature of the vitamin A constituent of green leaves, *J. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1929, t. **48**, p. 631.
9. COWARD (Miss K. H.). — The association of vitamin A with the lipochromes of plant tissues, *Biochem. Journ.*, 1923, t. **17**, p. 145.
10. DRUMMOND (J. C.). — Researches on the fat soluble accessory substance. I. Observations upon its nature and properties. *Biochem. Journ.*, 1919, t. **13**, p. 81.
11. DRUMMOND (J. C.) — Recent progress in the chemical study of the vitamine, *Chem. and Ind.*, 1930, t. **49**, p. 1 T.
12. DRUMMOND (J. C.) et COWARD (K. H.). — Researches on the fat soluble accessory substance. V. The nutrition value of animal and vegetable oils and fats considered in relation to their color, *Biochem. Journ.*, 1920, t. **14**, p. 668.
13. DRUMMOND (J. C.), CHANNON (H. J.) et COWARD (K. H.). — Studies on the chemical nature of vitamin A, *Biochem. Journ.*, 1925, t. **19**, p. 1047.
14. DULIÈRE (W. L.), MORTON (A.) et DRUMMOND (J. C.). — On the alleged relation between vitamin A and caroten, *Chem. and Ind.*, 1929, t. **48**, p. 518.
15. ESCHER (H. H.). — Ueber den Farbstoff des Corpus luteum. *Zeit. physiol. Chem.*, 1913, t. **83**, p. 198.
16. EULER (Beth v.), EULER (Hans v.) et HELLSTRÖM (Harry). — A. Vitamin-wirkungen der lipochrome, *Biochem. Zeit.*, 1928, t. **203**, p. 370.

17. Euler (Beth v.), Euler (Hans v.) et Karrer (P.). — Zur Biochemie der Carotinoïde, *Helv. chim. Acta*, 1929, t. **12**, p. 278.
18. Euler (H. v.), Karrer (P.) et Rydbom (Marg.). — Ueher die Beziehungen zwischen A-Vitaminen und Carotinoïden, *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 2445.
19. Euler (H. v.) et Nordenson (Ebba). — Zur Kenntniss des Möhren-Carotins und seine Begleitsubstanzen, *Zeit. physiol. Chem.*, 1908, t. **56**, p. 223.
20. Fischer (H.) et Röse (E.). — Isolierung von Carotin aus Rindergallensteinen, *Zeit. physiol. Chem.*, 1913, t. **88**, p. 331.
21. Frémy (E.). — Recherches sur la matière colorante verte des feuilles, *C. R.*, 1860, t. **50**, p. 405. — *Ann. Sc. nat. Bot.*, t. **13**, p. 45.
22. Frémy (E.). — Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles, *C. R.*, 1865, t. **61**, p. 188.
23. Hess (A. F.) et Myers (V. C.). — Carotinemia; a new clinical picture, *J. Am. med. Assoc.*, 1919, t. **73**, p. 1743.
24. Huseman (A.). — Ueber Carotin und Hydrocarotin, *Lieb. Ann.*, 1861, t. **117**, p. 201. — *Archiv. d. pharm.*, 1867 (11), t. **129**, p. 30.
25. Javillier (M.) et Baude (P.). — Sur l'insuffisance en facteur A liposoluble que peut présenter l'huile de foie de morue, *Bull. Soc. Sc. Hyg. alim.*, 1923, t. **11**, p. 540.
26. Javillier (M.), Baude (P.) et Mlle Lévy-Lajeunesse (S.). — L'huile de foie de morue et sa teneur en facteur A. *Bull. des Sc. pharmac.*, 1924, t. **31**, p. 442.
27. Javillier (M.), Baude (P.) et Mlle Lévy-Lajeunesse (S.). — Essais d'identification du facteur A. Facteur A et phytol., *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 998, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1925, t. **7**, p. 39.
28. Javillier (M.), Baude (P.) et Mlle Lévy-Lajeunesse (S.). — Sur le dosage physiologique du facteur A, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1925, t. **7**, p. 831.
29. Javillier (M.) et Mlle Emerique (L.). — Carence en facteur A chez des animaux irradiés et non irradiés, *Soc. chim. biol.* Procès-verbal de la Séance du 7 février 1928.
30. Javillier (M.) et Mlle Emerique (L.). — Sur l'activité vitaminique du carotène, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 655.
31. Karrer (P.) et Helfenstein (H.). — Pflanzenfarbstoffe. Ueber Carotin, *Helv. chim. Acta*, 1929, t. **12**, p. 1142.
32. Karrer (P.), Helfenstein (H.) et Wehrli (H.). — Weiterer Beitrag zur Konstitution der Carotinoïde, *Helv. chim. Acta*, 1930, t. **13**, p. 87.
33. Kuhn (Richard) et Wintersstein (Alfred). — Bemerkungen zur Konstitution des Carotins und des Bixins, *Helv. chim. Acta*, 1928, t. **11**, p. 426.
34. Lecoq (R.). — *Les aliments et la vie*, Paris, 1928.
35. Moore (Th.). — A note on carotin and vitamin A, *Lancet*, 1929, t. **1**, p. 499.
36. Moore (Th.). — Vitamin A and Carotene. The association of

vitamin A activity with carotene in the carrot-root, *Biochem. Journ.*, 1929, t. **23**, p. 803.

37. Moore (Th.). — Vitamin A and Carotene. II. The vitamin A activity of red palm oil carotene. III. The absence of vitamin D from carotene. IV. The effects of various dietary modifications upon the vitamin A activity of carotene, *Biochem. Journ.*, 1929, t. **23**, p. 1267.

38. Palmer (Leroy S.). — *Carotinoïds and related pigments*, New-York, 1922.

39. Palmer (L. S.) et Kempster (H. L.). — Relation of plant carotinoïds to growth, fe cundity and reproduction of fowls, *J. biol. Chem.*, 1919, t. **39**, p. 299.

40. Palmer (L. S.) et Kennedy (C.). — The relation of plant carotinoïds to growth and reproduction of albino-rats, *J. biol. Chem.*, 1921, t. **46**, p. 559.

41. Pummerer (Rudolf) et Rebmann (Ludwig). — Ueber Carotin, *D. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 1099.

42. Randoin (Mme L.) et Simonnet (H.). — *La question des vitamines*, Paris, 1922.

43. Rosenheim (O.) et Drummond (J. C.). — On the relation of the lipochrome pigments to the fat soluble accessory food factor, *Lancet*, 1920, t. **198**, p. 862.

44. Rosenheim (O.) et Drummond (J. C.). — A delicate colour reaction for the presence of vitamin A, *Biochem. Journ.*, 1925, t. **19**, p. 753.

45. Shimizu (Tayei). — Procédé pour l'obtention de vitamine à l'état libre ou en combinaison. Brevet d'invention n° 670.114, 1929.

46. Shimizu (T.) et Hatakeyama (T.). — Ueber das Wachstum-vitamin A, *Zeit. physiol. Chem.*, 1929, t. **182**, p. 56.

47. Steenbock (H.). — White corn vs. yellow corn and a probable relation between the fat soluble vitamine and yellow plant pigments, *Science*, 1919, t. **50**, p. 352.

48. Steenbock (H.) et Boutwell (P. W.). — Fat soluble vitamine. III. The comparative value of white and yellow maïzu, *J. biol. Chem.*, 1929, t. **41**, p. 81.

49. Steenbock (H.) et Boutwell (P. W.). — Fat soluble vitamine. VI. The extractability of the fat soluble vitamine from carrots, alfalfa, and yellow corn by fat solvents, *J. biol. Chem.*, 1920, t. **42**, p. 131.

50. Steenbock (H.), Boutwell (P. W.) et Kent (H. E.). — A correlation on the occurrence of the fat soluble vitamin, *Proc. Am. Soc. biol. Chem.* in *J. biol. Chem.*, 1919, t. **41**, p. XII.

51. Steenbock (H.) et Gross (E. G.). — Fat soluble vitamine. The fat soluble vitamine content of roots, together with some observations on their water-soluble vitamine content, *J. biol. Chem.*, 1919, t. **40**, p. 501.

52. Steenbock (H.) et Gross (E. G.). — Fat soluble vitamine. The fat soluble vitamine content of green plant tissus, together with some observations on their water soluble vitamine. content, *J. biol. Chem.*, 1920, t. **41**, p. 12,

53. STEENBOCK (H.) et SELL (M. T.). — Fat soluble vitamine. X. Further observations on the occurrence of fat soluble vitamine with yellow plant pigments, *J. biol. Chem.*, 1922, t. **51**, p. 63.

54. STEENBOCK (H.), SELL (M. T.) et BOUTWELL (P. W.). — Fat soluble vitamine. The vitamin A content of peas in relation to their pigmentation, *J. biol. Chem.*, 1921, t. **47**, p. 303.

55. STEENBOCK (H), SELL (M. T.), NELSON (E. M.) et BUELL (M. V.). — The fat soluble vitamin, *Proc. Am. Soc. biol. Chem.* in *J. biol. Chem.*, 1921, t. **46**, p. XXXII.

56. STEPHENSON (Marjory). — A note on the differentiation of the yellow plant pigments from the fat soluble vitamine, *Biochem. Journ.*, 1920, t. **14**, p. 715.

57. TAKAHASHI (K.) et KAWAKAMI (K.). — Chimie du facteur A, *J. chem. Soc. Japan*, 1923, t. **44**, p. 590, d'après *J. Soc. chem. Ind.*, 1923, t. **904** A, reproduit dans *The pharmaceutical Journal and Pharmacist.*, 1923, p. 420.

58. VAUQUELIN (N. L.). — Sur l'acide pectique et la racine de carotte. *Analyse des travaux de l'Académie royale des Sciences pendant l'année 1829*, p. 25 et *J. de Pharmacie et des Sciences accessoires*, 1829, t. **15**, p. 340.

59. VERNE (J.). — Sur la nature du pigment rouge des Crustacés, *C. R. Soc. biol.*, 1920, t. **83**, p. 963.

60. VERNE (J.). — *Les pigments dans l'organisme animal*, Paris, 1922.

61. WACKENRÖDER (H.). — Ueber das Oleum radicis Dauci œtherum, das Carotin, den Carotenzucker und den officinellen Succus Dauci, etc. *Dissertation*, Göttingen, 1826 et *Geigers Magazine f. Pharmazie*, 1831, t. **33**, p. 144-172. Voir aussi *Berzelius Jahresber.*, 1833, t. **12**, p. 277.

62. WILLSTÆTTER (R.) et ESCHER (H. H.). — Ueber den Farbstoff des Tomato, *Zeit. physiol. Chem.*, 1910, t. **64**, p. 47.

63. WILLSTÆTTER (R.) et MIEG (W.). — Ueber die gelben Begleiter des chlorophylls, *Lieb. Ann.*, 1907, t. **355**, p. 1.

64. WILLSTÆTTER (R.) et STOLL (A.). — *Untersuchungen über Chlorophyll*, Berlin, 1913.

65. ZECHMEISTER (L.), v. CHOLNOCKY (L.) et VRABÉLY (V.). — Ueber die katalytische Hydrierung von Carotin, *D. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 566.

66. ZECHMEISTER (L.), v. CHOLNOCKY (L.) et VRABÉLY (V.). — Beitrag zur Konstitutions-Problem des Carotins, *D. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 1534.

67. ZEISE. — Ueber das Carotin, *Lieb. Ann.*, 1847, t. **62**, p. 380.

68. ZEISE. — Einige Bemerkungen über das Carotin, *J. prakt. Chem.*, 1847, t. **40**, p. 297.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 AVRIL 1930.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

1° *Assemblée générale.*

Les comptes de 1929 et le Budget prévisionnel de 1930 sont approuvés.

2° *Séance ordinaire.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Arthur JORDAN, Maurice BACHELET, Yves PIGUET, Jean ALBAGNAC, TALKATCHEFF, Panagioto CRIARIS, Georges BROOKS, M[lle] Dinah ABRAGAM.

La Société chimique a reçu la communication suivante :

La Société Portugaise de Chimie et de Physique a célébré le 15 mars dernier, sous la présidence du Prof. Achille Machado, le centenaire de la naissance de Paul Schutzenberger, dans le grand amphithéâtre de la Faculté des Sciences de Lisbonne. Le Ministre de France, M. Pralon, le Ministre Portugais de l'Instruction Publique, quelques centaines de professeurs, d'ingénieurs, d'étudiants assistaient à la cérémonie.

Le Prof. Charles Lepierre, de l'Institut Supérieur Technique, fit une Conférence sur la vie et l'œuvre du Maître dont il fut un des premiers élèves à l'Ecole de Physique et de Chimie.

Ce fut une belle manifestation en l'honneur de la Science française où les noms des Chimistes portugais O. Pimentel, A. V. Lourenço, R. D. Silva, disciples des Péligot, Wurtz, Friedel furent rappelés par les orateurs : le Ministre de France, les Professeurs Machado et Lepierre.

Sur la synthèse des porphyrines.

M. KIRRMANN expose la question dans une intéressante conférence qui paraîtra prochainement au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 9 MAI 1930.

Présidence de M. DELÉPINE, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. J. FOURCADE, licencié ès sciences, préparateur de Chimie biologique à la Faculté des Sciences de Montpellier, présenté par MM. DERRIEN et CRISTOL.

M. Walter Cule DAVIES, Ph.-D., lecturer in Chemistry, University College, à Cardiff (Grande-Bretagne), présenté par MM. GIBSON et MARQUIS.

M. MANCEAU, professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, présenté par MM. BRETEAU et DELÉPINE.

MM. TCUAO YIN LAI et LIANG CHI KWEI, Laboratoire de Chimie générale, Institut chimique, 67, rue Pasteur, à Lyon, présentés par MM. GRIGNARD et DŒUVRE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les applications des rayons X, de J. J. TRILLAT (*Editeur* : LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE).

Etude toxicologique de la Coque du Levant et de la picrotoxine, de P. COREIL (*Editeur* : G. DOIN et Cie).

Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins; *les alcools aliphatiques des graisses de cachalot*, thèse de doctorat de Mlle FRANÇOIS.

Lehrbuch der organischen Chemie, de P. KARRER (*Editeur* : Georg. THIEME, Leipzig).

Trattato di chimica organica, de G. ODDO (*Editeur* : SANDRON, Palerme).

Chimica farmaceutica e tossicologia, de B. ODDO (*Editeur* F. VALLARDI, Milan).

Un pli cacheté (n° 531) a été déposé le 15 avril 1930 par MM. SABETAY et BLÉGER. — Un pli cacheté a été déposé le 17 avril 1930, par DUFRAISSE et HORCLOIS.

Une nouvelle théorie chimique.

MM. GOSSRLIN propose une nouvelle théorie qui est caractérisée par trois idées essentielles : 1° les molécules sont considérées comme capables de se combiner aux atomes en gardant leur individualité; 2° toutes les molécules sont envisagées comme comportant un atome ou un noyau complexe central sur lequel sont fixés les divers constituants; 3° les liaisons qui unissent les constituants et l'atome central ne sont pas toutes comparables. Les unes sont de nature électrique et dissociables, les autres sont insensibles au champ électrique ; elles peuvent se superposer. Les premières dites *polaires* sont régies par la valence électrolytique des éléments, les

secondes, dites *stériques*, sont limitées par l'indice de coordination. Les troisièmes ou liaisons *mixtes* comptent à la fois comme électrovalence et comme indice de coordination, elles sont dédoublables.

A l'aide de ces principes on développe facilement les nouvelles formules des corps minéraux et organiques, celles des complexes étant les formules mêmes de Werner.

L'aspect de la chimie organique se trouve modifié : la plupart des composés ne sont plus saturés, les propriétés additives des aldéhydes, de l'oxyde d'éthylène deviennent évidentes. Un grand nombre de transpositions disparaissent ainsi que les migrations individuelles d'atomes d'hydrogène. Le mécanisme des transpositions se ramène à la formation ou à la décomposition de molécules à l'intérieur de la molécule organique selon les affinités connues des éléments. Il devient donc possible de les prévoir.

Enfin au point de vue thermochimique, les nouvelles formules permettent le calcul des chaleurs de liaison en valeur absolue. Ces chaleurs restent invariables d'un composé à l'autre, ce qui permet de calculer à l'avance les chaleurs de formation d'après les nouvelles formules. En outre elles sont reliées aux équilibres thermiques ou chimiques par les lois de la thermodynamique. C'est ainsi que les températures de dissociation thermique peuvent être calculées approximativement par la loi de constance d'entropie de M. Matignon.

A la suite de cette communication, une discussion a lieu à laquelle prennent part MM. Machebœuf, Kahane, Breteau, J. J. Trillat, Palfray, Dubrisay.

Dosage de petites quantités d'arsenic.

M. Martin en son nom et au nom de M. Pien expose la méthode qui leur permet de doser des traces d'arsenic.

Cette méthode sera décrite en détail dans un mémoire publié au *Bulletin*.

Sur la préparation de l'ω.ω'.dichloro-p-xylène et son action sur la potasse en solution alcoolique.

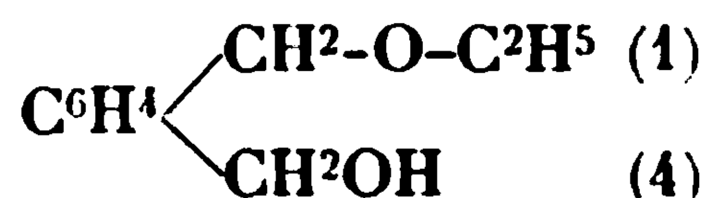
M. Raymond Quelet expose ce qui suit :

L'ω.ω'-dichloroparaxylène prend naissance dans la chloruration du *p*-xylène (Lauth, Grimaux, *Bull. Soc. chim.*, 1867, t. **7**, p. 233. — Colson et Gauthier, *Ann. phys. Chim.* (6), t. **11**, p 22. — Radziwanowski et Schramm, *C.*, 1898, t. **1**, p. 1019); il peut être obtenu avec un faible rendement en faisant agir, en présence de chlorure de zinc, le chlorure de benzyle sur le produit résultant de la saturation du formol par l'acide chlorhydrique (Stéphen, Short et Gladding, *Chem Soc.*, 1920, t. **117**, p. 510) ; enfin Blanc a montré que, dans la préparation du chlorure de benzyle par action de l'acide chlorhydrique sec sur un mélange de benzène, de trioxyméthylène et de chlorure de zinc, on obtenait environ 10 0/0 d'ω.ω'-dichloro-*p*-xylène (*Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 313).

Aucun mode de préparation pratique de ce composé n'ayant été indiqué, j'ai songé à l'obtenir en appliquant la réaction de Blanc au chlorure de benzyle. Par ce procédé, c'est-à-dire en traitant, par un courant d'acide chlorhydrique, un mélange de chlorure de benzyle, de trioxyméthylène et de chlorure de zinc, on peut préparer aisément des quantités quelconques de *p*-xylène dichloré. On obtient l'ω.ω'-dichloro-*p*-xylène pur avec un rendement de 40 0/0 par rapport au trioxyméthylène mis en œuvre, mais contrairement à ce qui se passe dans le cas des carbures, le groupement -CH^2Cl ne se substitue pas uniquement en para, et la condensation fournit en réalité un mélange contenant environ 85 0/0 d'ω.ω'-dichloro-*p*-xylène et 15 0/0 de l'isomère ortho.

Action de l'ω.ω'-dichloro-p-xylène sur la potasse alcoolique.

En faisant réagir l'ω.ω'-dichloro-*p*-xylène sur une solution concentrée de potasse dans l'alcool, Grimaux (*Bull. Soc. chim.*, 1870, t. **14**, p. 193) obtint un liquide bouillant à 250-252° qu'il considéra comme étant la monoéthyline du *p*-xylylène glycol :

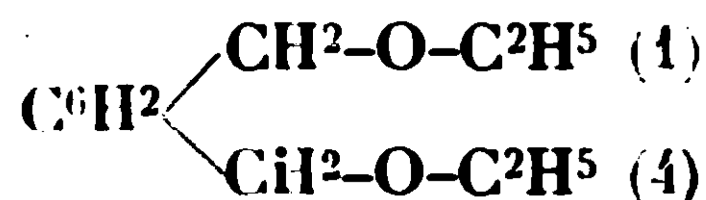

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 & (1)\\ CH^2OH & (4)\end{array}\right.$$

Plus tard, Colson (*Bull. Soc. chim.*, 1884, t. **42**, p. 153) prépara à nouveau cette prétendue monoéthyline et étudia son action sur le pentachlorure de phosphore ; il constata qu'à froid il n'y a pas de réaction sensible, mais il ne fit aucune observation sur la véritable nature du produit étudié.

Plus récemment, Wislicenus et Penndorf (*D. ch. G.*, t. **43**, p. 1837), sans faire mention des travaux de Grimaux, indiquèrent avoir obtenu, par action de l'ω.ω'-dichloro-*p*-xylène sur l'alcoolate de sodium, un produit liquide bouillant à 251-252° constitué par l'éther diéthylique du *p*-xylylène glycol.

Pour préciser la véritable nature de ce composé qui, vraisemblablement devait être identique à celui obtenu par Grimaux, j'ai repris l'action du *p*-xylène dichloré sur la potasse alcoolique. J'ai constaté alors que le produit de la réaction était non pas l'éther monoéthylique, mais bien l'éther diéthylique du *p*-xylylène-glycol, lequel se forme aussi bien dans l'action du xylène dichloré sur la potasse alcoolique que par combinaison de ce même dérivé dichloré avec l'alcoolate de sodium pur.

Ether diéthylique du paraxylylène-glycol :

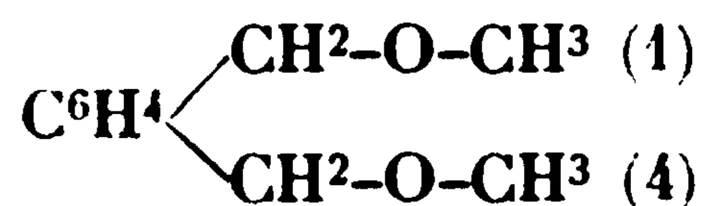

$$C^6H^2\left\langle\begin{array}{ll}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 & (1)\\ CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5 & (4)\end{array}\right.$$

Liquide incolore Eb. = 134° sous 15 mm.; 252° sous 760 mm.

$d_4^{18} = 0,976$ $n_D^{18} = 1,493$

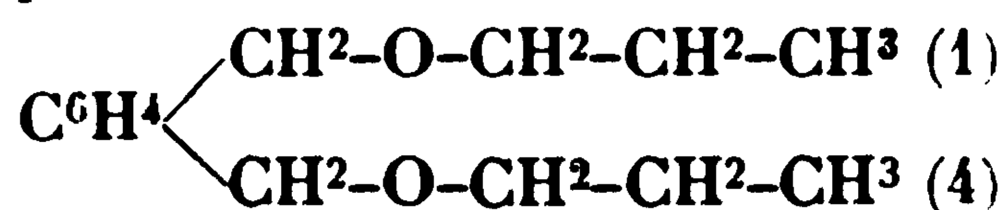
Rm. trouvée : 57,76 Calculée pour $C^{12}H^{18}O^2$: 57,30

Ether diméthylique du paraxylylène-glycol :



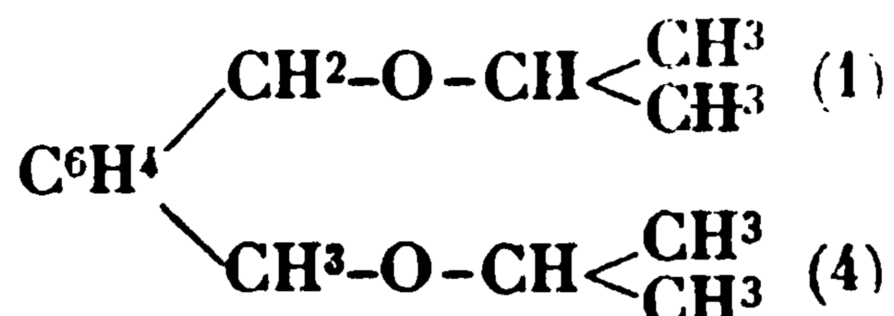
Liquide incolore Eb. = 124° sous 18 mm.; 235° sous 760 mm.
$d_4^{16} = 1{,}013$ $n_D^{16} = 1{,}503$
Rm. trouvée : 48,44 Calculée pour $C^{10}H^{14}O^2$: 48,06

Ether dipropylique.



Liquide incolore Eb. = 148° sous 15 mm.
$d_4^{18} = 0{,}952$ $n_D^{18} = 1{,}484$
Rm. trouvée : 66,72 Calculée pour $C^{14}H^{22}O^2$: 66,54

Ether di-isopropylique.



Liquide incolore, odeur agréable Eb. = 146° sous 15 mm.
$d_4^{18} = 0{,}951$ $n_D^{18} = 1{,}487$
Rm. trouvée : 67,13 Calculée pour $C^{14}H^{22}O^2$: 63,54

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 21 MARS 1930.

Présidence de M. Sisley, *président.*

MM. A. Seyewetz et J. Blanc ont étudié la réduction des matières colorantes au moyen de l'hydrosulfite de soude, en vue non seulement d'étudier la nature des produits de réduction formés, mais aussi pour rechercher la cause des accidents qu'ils provoquent sur les libres teintes, dans l'emploi de l'hydrosulfite comme rongeant ou décolorant en teinture.

Les auteurs ont examiné, à ce point de vue, les phénols et amines nitrés suivants : ortho et paranitrophénol, dinitrophénol (1.2.4), trinitrophénol, dinitro-α-naphtol, ortho et paranitraniline, dinitraniline, trinitraniline.

Ils ont étudié la réduction de ces colorants nitrés en opérant en milieu aqueux à la température ordinaire et en portant la solution à l'ébullition en fin de réaction.

Dans ces conditions, l'hydrosulfite de soude réduit le groupement nitré en groupement aminé, mais avec les dérivés benzéniques di- ou polynitrés la réduction ne porte que sur un seul groupe NO^2 comme avec les sulfures alcalins.

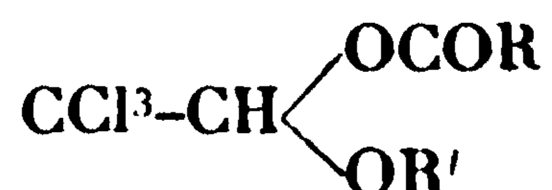
Par contre, avec les dérivés du naphtalène, la réduction a lieu sur deux groupements NO^2 et transforme en diamines les colorants dinitrés et dinitrosulfonés.

Enfin, dans le cas d'amines secondaires hexanitrées, comme l'hexanitrodiphénylamine, l'action réductrice paraît différente et ne donne pas lieu à la formation de groupes aminés.

Sur quelques combinaisons du chloral.

Au nom de M. Fourneau, et au sien, M. Florence expose les résultats de leurs recherches entreprises en vue d'obtenir des combinaisons du chloral possédant quelque propriété narcotique. Ces recherches ont porté sur les corps suivants :

1° Ethers-sels des alcoolates de chloral :



lesquels s'obtiennent facilement en faisant réagir les chlorures d'acide sur les alcoolates de chloral. Les rendements sont bons, si on agit, au sein de l'éther, en présence d'une molécule de pyridine :

Ether acétique du propylchloral, $Eb_{20} = 114\text{-}116°$.
Ether acétique du *n*-butylchloral, $Eb_{20} = 129\text{-}131°$.
Ether acétique de l'isobutylchloral, $Eb_{20} = 128°$.
Ether acétique du sec. butylchloral, $Eb_{20} = 126°$.
Ether acétique de l'isoamylchloral, $Eb_{20} = 138°$.
Ether isovalérianique de l'éthylate de chloral, $Eb_{20} = 143°$.

Aucun des corps décrits ci-dessus n'a présenté d'action pharmacodynamique ;

2° Condensation du chloral anhydre avec les éthers éthyliques des acides alcools.

Les produits obtenus, en utilisant, soit le lactate d'éthyle, soit l'hydroxydiéthylacétate d'éthyle, sont des liquides peu stables, toxiques et ne présentant pas d'action narcotique;

3° Chloralides. Ces corps sont obtenus, avec un rendement théorique, par condensation du chloral anhydre avec les acides-alcools, en opérant en tube scellé vers 100° ; chloralide de l'acide α-hydroxyisobutyrique, F. 70-71°, chloralide de l'acide α-hydroxy-méthyl-éthylacétique, F. 74-75°. Aucun de ces corps n'a présenté la moindre activité biologique.

Sur la constitution de la chitine.

MM. G. Florence et J. Enselme ont réalisé un certain nombre d'hydrolyses acides de la chitine, en se plaçant dans les conditions expérimentales adoptées par l'un d'eux pour les protides (*Bull. Soc. chim. biol.*, mars 1930).

Ils se sont assurés, au préalable, de la valeur des dosages qu'ils auraient à réaliser. Pour cela, ils ont préparé du chlorhydrate de glucose-amine très pur par un grand nombre de cristallisations successives.

Un dosage du groupe NH^2 libre, dans le chlorhydrate de glucose-amine, par la méthode de Van Slyke, a donné 6,32 0/0 alors que la théorie prévoit 6,49 0/0.

Des dosages, selon la méthode Bertrand, sur des solutions plus ou moins concentrées, ont montré qu'il existe une proportion directe entre la quantité de chlorhydrate de glucose-amine employée et la quantité de cuivre réduit. Ainsi, 42 mgr. de cuivre réduit correspondent, d'après leurs expériences, à 22^{mgr},3 de chlorhydrate de glucose-amine, et, d'après la méthode Bertrand, à 21 mgr. de glucose.

Ils ont donc pratiqué des prélèvements au cours de l'hydrolyse de la chitine et, sur ces prises d'essai, ils ont réalisé, d'une part, un dosage de la fonction réductrice par la technique de Bertrand, d'autre part, un dosage de la fonction amine selon Van Slyke.

Sans entrer dans le détail des opérations, les observations faites montrent deux points :

1° Alors que le sucre se développe de façon régulièrement croissante, l'azote aminé arrive vite à la constitution d'un équilibre, et, dès lors, cesse de se développer;

2° Le rapport sucre/azote, qui serait constant, si une liaison en se rompant libérait à la fois une fonction amine et une fonction aldéhyde, est, au contraire, le plus souvent extrêmement variable. A peine une légère correspondance, pour une acidité en HCl de 11,22 0/0, doit-elle être notée.

Il y a lieu de conclure que, dans la plus grosse partie de la molécule, il existe une indépendance absolue entre les deux fonctions amine et aldéhyde.

Sur la préparation des alcools secondaires dissymétriques au moyen des organomagnésiens.

MM. Grignard et Secchi ont repris les essais négatifs de Dillon et Lucas (*Am. Soc.*, 1928, p. 1711), relatifs à la préparation des alcools secondaires dissymétriques par action de 2RMgX différents sur le formiate d'éthyle.

Les chimistes américains ont fait réagir les deux magnésiens, *successivement*, et chacun sait que les deux phases de la réaction sont instantanées et pratiquement inséparables.

Si l'on admet, en première approximation, que les vitesses de réaction sont sensiblement les mêmes, pour les deux phases de la réaction considérée, et les mêmes, également, pour deux magnésiens voisins, le raisonnement indique qu'en effectuant l'opération, non plus sur les deux magnésiens successivement, mais *simultanément*, on doit obtenir 1/4 de mol. de chacun des alcools symétriques et 1/2 mol. de l'alcool mixte.

L'expérience a été faite avec les magnésiens mêmes, utilisés par les chimistes précédents, C^2H^5MgBr et C^4H^9MgBr, que l'on a pré-

parés, en mélange à raison d'une demi-molécule de chacun d'eux. On a opéré, à froid, dans les deux sens possibles; eu faisant tomber, dans le mélange précédent, 1/2 mol. de $HCO^2C^2H^5$, et inversement, en faisant tomber le mélange des magnésiens dans l'éther formique, en excès. Les rendements n'ont pas été bons, à peine 40 0/0, et ils peuvent, sans doute, être notablement améliorés. mais les rapports des différents produits obtenus conservent leur valeur de comparaison. Le tableau ci-dessous donne les poids des alcools, comparés aux poids théoriques, dans l'hypothèse émise plus haut :

	I	II
Diéthylcarbinol..........	5/11	6/11
Ethylbutylcarbinol.......	10/29	9,5/29
Dibutylcarbinol..........	7/18	4,8/18

on voit que la méthode correcte donne sensiblement ce que l'on peut théoriquement en attendre, c'est-à-dire que le poids de l'alcool mixte est voisin de la somme des poids des alcools symétriques. Et il apparaît assez nettement aussi que la vitesse de réaction est plus élevée, comme on pouvait s'y attendre, pour le magnésien de poids moléculaire plus faible.

MM. Grignard et Dœuvre ont réalisé la transformation de l'isopulégol en *d*-citronnellal.

Sous une pression de 25 mm., en faisant passer de l'isopulégol (échantillon obligeamment offert par la Maison L. Givaudan et C[ie] de Paris) dansun tube de pyrex contenant de la laine de verre et chauffé à 500°, il a été obtenu un liquide, $Eb_9 = 85\text{-}86°,5$, comprenant un mélange d'isopulégol et de *d*-citronnellal (72 0/0). Ce dernier corps, isolé au moyen de SO^3NaH, présentait les constantes suivantes : $Eb_{14} = 92\text{-}93°$; $d_4^{15} = 0,855$; $n_D^{15} = 1,4490$, $\alpha_D^{16} = +10°32'$ (i dm.).

Le citronnellal pur, ainsi préparé, et sa semicarbazone, F. 83°,5-84° corr., soumis à l'ozonisation, ont donné lieu à la formation de 96 0/0 d'acétone.

D'autre part, en faisant agir, d'après les laboratoires Schimmel, $C^2H^5ONa + C^2H^5OH$, à 230°, sur l'isopulégol, il a été obtenu, en particulier, une certaine quantité de *d*-citronnellol, $Eb_{14} = 113\text{-}114°$, lequel, sans avoir été purifié par l'anhydride phtalique, a donné, par ozonisation, 85 0/0 d'acétone.

En outre, les auteurs ont soumis le menthoglycol à l'action de PBr^3. L'opération a été conduite, en présence de CCl^4 et vers 0°, en employant une quantité de PBr^3 correspondant à l'éthérification d'un seul groupement OH. Il a été obtenu principalement un mélange d'hydrocarbures de formule $C^{10}H^{16}$: $Eb_{740} = 174\text{-}176°$ corr. $d_4^{18,7} = 0,843$; $n_{18,7}^C = 1,4811$; $n_{18,7}^D = 1,4852$; $n_{18,7}^F = 1,4960$; $\alpha_D^{18} = +9°22'$ (1 dm.).

La formation d'une certaine quantité d'acétone par ozonisation. l'exaltation de la réfraction et de la dispersion moléculaires indiquent que les carbures obtenus correspondent au *p*-menthanediène $\Delta 2,4(8)$ et au *p*-menthanediène $\Delta 3,8(9)$.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 3 AVRIL 1930

Présidence de M. DURAND, *président.*

M. GODCHOT et Mlle CAUQUIL font connaître les alcools secondaires qu'ils ont obtenus par hydrogénation de l'*o*-méthyl-cycloheptanone et de l'α.α-diméthylcycloheptanone.

Par hydrogénation à l'aide du sodium et de l'alcool, l'α.α-diméthyl-cycloheptanone donne l'α.α-diméthylcycloheptanol. (Eb. = 196-197°, $d_{12} = 0,9008$; $n_D^{12} = 1,4699$: phtalate acide, P. F. 148°; phényluréthane, P. F. 97°).

L'o-méthylcycloheptanone a fourni, suivant le mode de réduction utilisé, l'o-méthylcycloheptanol *cis* ou l'o-méthylcycloheptanol *trans*. Avec l'alcool et le sodium, on obtient le dérivé *trans* (avec des traces de *cis*); avec le platine, en solution acétique, la cétone donne uniquement le dérivé *cis*. Les deux alcools *cis* et *trans* ont été isolés à l'état pur par l'intermédiaire de leur phtalate acide :

	Alcool *trans*	Alcool *cis*
Point d'ébullition (corr.).	191° (sous 768 mm.)	191° (sous 753 mm.)
Densité à 15°............	$d_{15} = 0,9422$	$d_{15} = 0,9492$
Indice de réfraction	$n_D^{15} = 1,4740$	$n_D^{15} = 1,4762$
Réfract. mol. : trouvée ..	38,17	38,07
Calculée pour $C^8H^{16}O$....	38,35	38,35
Viscosité à 15°	$\eta_{15} = 0,5083$	$\eta_{15} = 0,4519$
Phtalate acide...........	P. F. 89°	P. F. 86°
Phényluréthane..........	P. F. 59-60°	P. F. 40-41°

On vérifie ici la règle établie par Auwers et Skita : le dérivé *trans* possède bien une densité, un indice de réfraction plus faible que ceux du dérivé *cis*. De plus on constate aussi que la viscosité du *cis* est plus faible que celle du *trans* (1).

MM. GODCHOT et MOUSSERON font connaître qu'ils ont pu obtenir la *trans*-diméthyl-2.5-pipérazine préparée par Stœhr et désignée par la lettre α (*J. prat. Chem.*, t. **47**, p. 494, 1893, P. F. 118°, dérivé dinitrosé P. F. 172°, dérivé benzoylé P. F. 225°) :

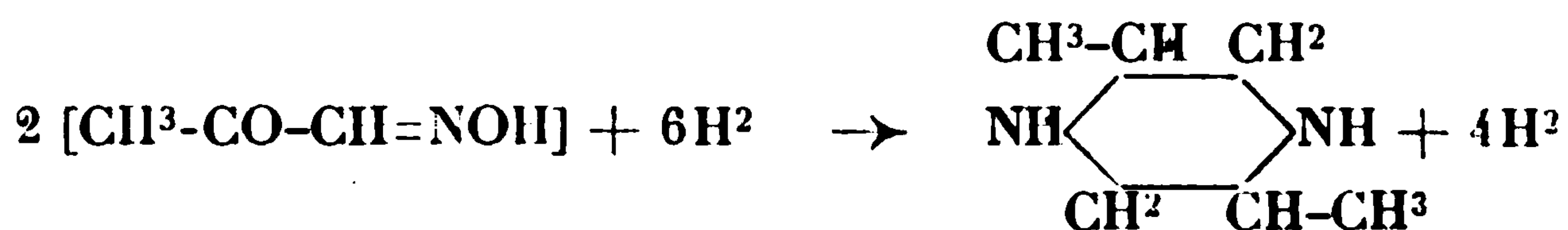
1° Par hydrogénation sur le nickel réduit de la diméthyl-2.5-pyrazine, à la température de 150-160°;

2° Par hydrogénation à l'aide du platine de la diméthyl-2.5-pyrazine en solution acétique; une très petite quantité de dérivé *cis* dédoublé par Kipping et Pope (*Journ. of the Chem. Soc.*, p. 1076, 1926) a pu être décelée (dérivé dinitrosé P. F. 95°);

3° Par hydrogénation à l'aide du platine de l'isonitroso-acétone

(1) Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 1248.

en solution acétique de façon à réaliser en une seule opération la réaction :



Ces recherches ont donc permis d'indiquer trois nouveaux modes de formation de la diméthyl-2.5-pipérazine (dont le tartrate constitue le lycétol), le dernier ayant, d'après les auteurs, le mérite d'être des plus simples.

MM. Godchot et Mousseron ont hydrogéné l'octohydrophénazine dont le mode de préparation avait été déjà indiqué par l'un d'eux.

Avec l'alcool et le sodium cette base fournit une nouvelle pipérazine : la bis-tétraméthylènepipérazine, $C^{12}H^{22}N^2$, P. F. 133-134°, dérivé benzoylé P. F. 234-235°, dérivé dinitrosé P. F. 161-162°; ses sels (chlorhydrate, tartrate, picrate, chloroplatinate, etc.) sont bien cristallisés. Elle se combine à CH^3I, le Br, dissout l'acide urique avec formation d'urate acide. Distillée sur la poudre de zinc, elle donne la phénazine elle-même, fusible à 170°. Les essais de dédoublement de cette base en 2 antipodes optiques par cristallisation fractionnée de son *d*-tartrate ou de son *d*-campho-sulfonate n'ont pas réussi; aussi, peut-on admettre pour l'instant que cette base est un racémique indédoublable.

Les auteurs ont pu constater que l'octohydrophénazine entraînée à l'état de vapeurs par de l'hydrogène sur du nickel réduit et chauffé vers 170° s'hydrogène également en donnant la même pipérazine (P. F. 133-134°). Par contre, avec le noir de platine comme catalyseur, ils constatèrent qu'il se formait des composés pipéraziniques différents, stéréo-isomères sans doute du précédent, l'un fusible à 107° (dérivé dinitrosé P. F. 182°) l'autre fusible à 45° (dérivé dinitrosé P. F. 95°).

L'étude de tous ces produits est poursuivie.

MM. A. Lepape, R. Castagné et M. Geslin font une communication sur la composition de quelques gaz naturels spontanés et dissous.

Rôle de la lumière solaire dans la rétrogradation du soufre sublimé.

M. Le Dr Fonzes-Diacon expose ce qui suit :

Depuis 1913 j'étudie la rétrogradation du soufre sublimé sous l'influence du temps; j'ai montré que cette variété de soufre, conservée dans un placard obscur pendant quatorze ans, subissait une rétrogradation lente et régulière qui amènerait sa transformation totale en soufre soluble dans le sulfure de carbone en soixante-neuf ans environ (1).

(1) *Annales des Falsifications :* Le soufre sublimé 1916. — *Progrès agricole :* La rétrogradation du soufre sublimé 1922.

Exposé en flacon de verre blanc à la lumière solaire, sa rétrogradation est beaucoup plus rapide, ainsi d'ailleurs que sous l'influence des rayons ultra-violets. Mais dans l'action du soleil deux facteurs entrent en jeu : la chaleur et la lumière.

Je me suis proposé de faire le départ entre ces deux activeurs de réaction et, à cet effet, j'ai disposé une expérience que j'ai prolongée pendant trois ans.

Alors que le soufre sublimé initial était maintenu dans le même placard obscur, subissant sensiblement les mêmes variations annuelles de température de peu d'amplitude, une certaine quantité de ce soufre fut introduite dans un grand Erlenmeyer et une même quantité dans un Erlenmeyer semblable, mais complètement enveloppé d'une feuille de papier blanche extérieurement, noire sur la face appliquée sur le verre.

J'avais ainsi réalisé une chambre claire, où pouvait pénétrer la chaleur et la lumière, et une chambre obscure où ne pénétrait sensiblement que la chaleur solaire.

Les deux vases coniques bouchés ont été exposés sur la tablette intérieure d'une fenêtre par laquelle le soleil pénétrait dans le laboratoire pendant quelques heures durant l'été et, irradiant les deux récipients, les portait à une même température pouvant atteindre 39 à 40°.

Après trois ans d'une telle exposition, j'ai dosé le soufre insoluble dans les trois échantillons conservés dans des conditions si différentes et j'ai constaté que : 1° Dans le soufre maintenu dans le placard obscur, l'insoluble qui atteignait au début 32,5 0/0 s'élevait encore à 24,4 0/0, poursuivant ainsi la courbe régulière de rétrogradation déjà tracée par quatorze années d'observation; 2° dans le soufre soumis à la chaleur solaire, mais dans l'obscurité, l'insoluble descendait à 22,5 0/0, marquant ainsi l'action bien connue de la chaleur sur la rétrogradation ; 3° enfin dans le soufre soumis à l'action de la lumière dans les mêmes conditions de température, l'insoluble tombait à 16,9 0/0.

Donc, alors que la chaleur obscure n'augmentait en trois ans la rétrogradation que de 1,9 0/0, la chaleur et la lumière l'élevait de 7,5 0/0; soit une rétrogradation augmentée de 5,6 0/0 par l'action de la lumière seule.

Or, dans cette expérience, la lumière solaire, passant à travers les vitres de la fenêtre et le verre du vase conique, perdait, par absorption des rayons ultra-violets, une partie de son énergie photochimique.

En conclusion, l'action photochimique de la lumière active plus énergiquement la rétrogradation du soufre sublimé que la chaleur solaire.

Mais, les balles de soufre sont rarement exposées au soleil et, d'autre part, leur vente s'effectue dans un laps de temps assez court; aussi, lorsque dans une contestation sur la pureté d'un soufre sublimé, le chimiste constatera sa faible teneur en insoluble dans le sulfure de carbone, devra-t-il tenir compte d'une rétrogradation possible sous l'influence du temps, de la chaleur et de la lumière solaire, sans toutefois en exagérer l'importance, bien que

celle-ci ait été invoquée parfois pour masquer le mélange au soufre sublimé vrai d'une certaine proportion de soufre trituré, opération frauduleuse qui constitue une tromperie sur la qualité de la marchandise vendue.

Société chimique de France (Strasbourg-Mulhouse)

RÉUNION DU MERCREDI 5 MARS 1930

Présidence de M. LICHTENBERGER, *président.*

Action du chlorure de sulfuryle sur l'hypoazotide,
par MM. M. BATTEGAY et L. DENIVELLE.

Un mémoire paraîtra incessamment au *Bulletin.*

Sur la nitration du benzothiodiazol.

MM. M. BATTEGAY et Ch. LINDER exposent les résultats de leurs essais sur la nitration du benzothiodiazol qui, réfractaire à la sulfonation, conduit, par contre, quelle que soit la quantité d'acide nitrique employée, à un dérivé binitré. Celui-ci ne se forme toutefois qu'en milieu anhydre, et de préférence, en introduisant à la température de 20-25° le mélange d'une partie d'acide nitrique et de trois parties d'acide sulfurique 100 0/0 dans la dissolution du benzothiodiazol, faite avec 10 fois son poids du même acide sulfurique. Le produit nitré qui se sépare en versant la liqueur de réaction sur de l'eau glacée, peut être facilement purifié par recristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique. Il constitue alors des aiguilles jaunâtres du point de fusion 94°. Les dosages d'azote et de soufre précisent la présence de deux groupes nitro dont l'emplacement n'a pu encore être définitivement établi. Ces groupes se trouvent sans doute en ortho et para de l'atome de soufre.

Le benzothiodiazol donne, par réduction avec du sulfhydrate d'ammonium, une nitramine fusible à 136° qui forme facilement un dérivé acétylé du p. f. 193°.

Le dinitro-benzothiszol ainsi que la nitramine font l'objet d'essais pour l'obtention de colorants azoïques.

Les liaisons multiples et la structure de quelques molécules simples

M. H. MARTINET expose ce qui suit : Suivant une hypothèse due à Lewis les liaisons multiples ne pourraient pas exister entre atomes n'appartenant pas tous deux à la première période de la classification périodique. L'étude de la propriété additive nommée parachor permet de reconnaître dans une molécule une double ou une triple liaison quelle que soit la nature des atomes qu'elles

unissent. Or cette étude vérifie presque complètement l'hypothèse de Lewis.

L'auteur montre que cette règle permet d'expliquer un grand nombre d'observations faites sur les molécules même les plus simples.

Le fluor, l'oxygène et l'azote pouvant former des molécules biatomiques sont des gaz. Le carbone, au contraire, ne peut former que des molécules très complexes, c'est un corps très fixe.

Le chlore est analogue au fluor car il peut donner aussi des molécules biatomiques. Le silicium est analogue au carbone : ni l'un ni l'autre ne peuvent former de molécules simples. Par contre le soufre diffère de l'oxygène et le phosphore de l'azote car les molécules biatomiques d'oxygène et d'azote ne peuvent être obtenues que par le jeu de liaisons multiples, qui ne peuvent plus intervenir dans la formation des molécules de phosphore et de soufre. On peut même prévoir des molécules cycliques S^6 et S^8 et des molécules tétraédriques P^4.

On constate certaines analogies entre les dérivés oxygénés du chlore et de l'azote, du soufre et du carbone. Bien que le carbone et l'azote aient respectivement deux électrons de valence de moins que le soufre et le chlore, leurs octets peuvent être satisfaits avec un atome d'oxygène de moins car un atome d'oxygène peut alors échanger deux doublets : une double liaison ,avec l'atome central.

On comprend pourquoi le gaz carbonique peut ressembler au gaz sulfureux alors que la silice ne peut exister que sous forme de molécules indéfinies. On rend donc compte de la fixité de la silice et par suite de sa dissemblance avec le gaz carbonique.

On explique enfin aisément la formule *dimère* de l'anhydride sulfurique et de l'anhydride phosphorique.

Nouvelle méthode de dosage du bromure à côté du chlorure.

MM. R. Flatt et Boname exposent ce qui suit :

Dans une communication précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. **41**, p. 1159) les auteurs ont montré qu'on peut titrer l'anion bromure avec l'eau de chlore. On reconnaît la fin du titrage en observant le potentiel d'une électrode en platine plongeant dans le liquide. Un saut net de potentiel est observé quand on a ajouté à la solution de bromure une quantité de chlore qui correspond à la réaction :



$$2Br' + Cl^2 = 2Cl' + Br^2$$

La méthode ne donne des résultats satisfaisants que si la solution à analyser ne renferme pas beaucoup de chlorure à côté du bromure. Elle n'est donc pas applicable au dosage du bromure dans l'eau de mer, dans les solutions-mères de l'industrie des chlorures alcalins, etc.

La nouvelle méthode permet de doser le bromure, avec une grande précision, même à côté de très grandes quantités de chlorure. On opère de la façon suivante : on traite la solution sulfu-

rique de chlorure et de bromure avec une quantité de permanganate suffisante pour l'oxydation de tout le bromure en brome et d'une petite quantité de chlorure en chlore. On extrait la liqueur plusieurs fois avec du tétrachlorure de carbone. Les extraits réunis qui contiennent tout le brome de la matière à analyser à l'état libre et une petite quantité de chlore libre, sont titrés avec une solution d'arsénite de sodium décinormale. On contrôle le titrage en observant la différence de potentiel entre une lame de platine se trouvant dans la solution et une électrode de comparaison.

La courbe qui donne le potentiel en fonction de la quantité d'arsénite ajoutée, présente un premier saut très net quand tout le chlore est réduit en chlorure et un deuxième saut également bien marqué quand le brome est quantitativement réduit en bromure. La quantité d'arsénite qui est ajoutée entre les deux sauts du potentiel correspond à la réaction :



$$Br^2 + H^3AsO^3 + H^2O = 2HBr + H^3AsO^4$$

Les auteurs décrivent un appareillage avec lequel on peut extraire et titrer les halogènes sans aucune perte. La précision est indépendante du rapport $Cl' : Br'$ de la matière à analyser. Il est donc possible de doser le bromure à côté de n'importe quelle quantité de chlorure avec une précision relative de quelques dixièmes pour cent.

Sur la polymérisation de l'éthylène par l'effluve.

MM. G. Mignonac et R. Vanier du Saint-Aunay montrent que par l'action de l'effluve, l'éthylène est :

(I) Déshydrogéné avec formation d'acétylène :

$$CH^2{=}CH^2 \longrightarrow H^2 + CH{\equiv}CH$$

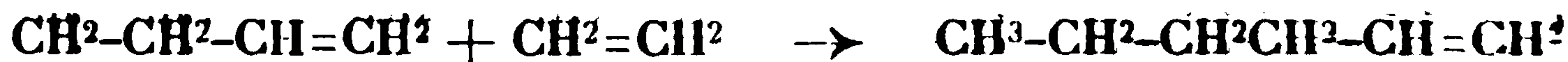
(II) Polymérisé avec formation de butène-2 :



$$2CH^2{=}CH^2 \longrightarrow CH^3{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$$

(III) Le butène peut à son tour fixer une molécule d'éthylène pour conduire à l'hexène-1 :





$$CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2 + CH^2{=}CH^2 \longrightarrow CH^3{-}CH^2{-}CH^2CH^2{-}CH{=}CH^2$$

La réaction I devient de moins en moins importante avec l'augmentation de la concentration de l'hydrogène gazeux. La quantité d'acétylène passe par un maximum et ce gaz disparaît sous forme de polymère. Dès que la proportion d'hydrogène devient suffisante, celui-ci sous l'action de l'effluve, peut être en partie fixé par les carbures éthyléniques et l'on retrouve de l'éthane, du butane et de l'hexane.

La formation des différents produits de polymérisation observés dans ces expériences est expliquée par la fixation des molécules activées (hydrogène, éthylène) sur les molécules non saturées, non activées.

Action de l'effluve sur le benzène :
mécanisme de la condensation du benzène.

MM. G. Mignonac et R. Vanier de Saint-Aunay ont soumis la vapeur de benzène à l'action de l'effluve sous haute fréquence. Le dispositif utilisé permet de renouveler la vapeur de benzène et d'éliminer les gaz ainsi que les produits de condensation.

Pendant le passage de l'effluve, on observe un dégagement continu. Le gaz dégagé est constitué par un mélange :

H^2	52 0/0
C^2H^2	32,8 0/0
C^2H^4	7,2 0/0
C^2H^6	7,2 0J0

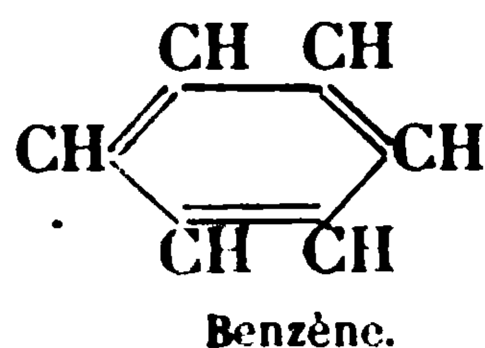
Il n'y a pas de dépôt de carbone. On peut déduire de la composition de ce mélange que l'effluve provoque :

1° La destruction du noyau benzénique avec formation d'acétylène ;

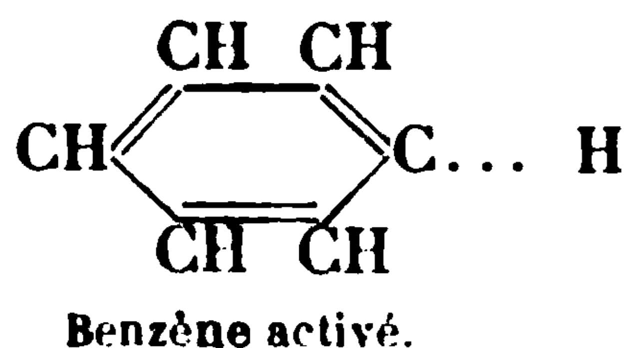
2° La formation de carbures condensés avec élimination d'hydrogène.

Quant à l'éthylène et à l'éthane, ces deux gaz proviennent de l'action de l'hydrogène sur l'acétylène.

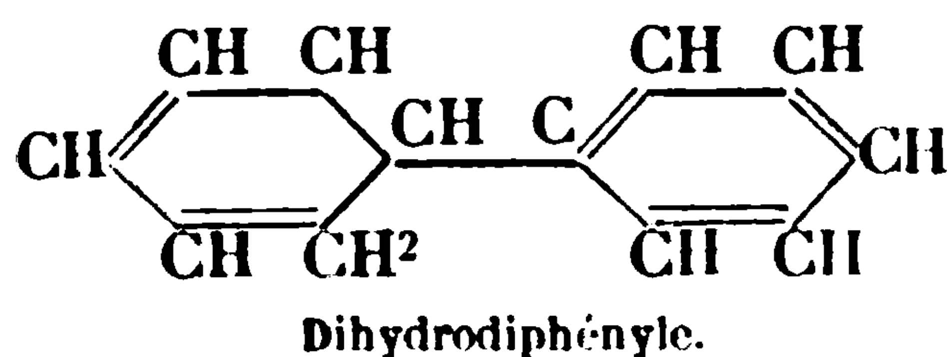
Les carbures condensés sont en majeure partie constitués par du diphényle ; cependant en modérant l'action de l'effluve, les auteurs sont parvenus à saisir des hydrocarbures dont la composition correspond au dihydrodiphényle. Ils expliquent la condensation sous l'action de l'effluve par l'activation du benzène, et la fixation du benzène activé sur le benzène non activé avec production intermédiaire de dihydrodiphényle, celui-ci par perte d'hydrogène conduit au diphényle :



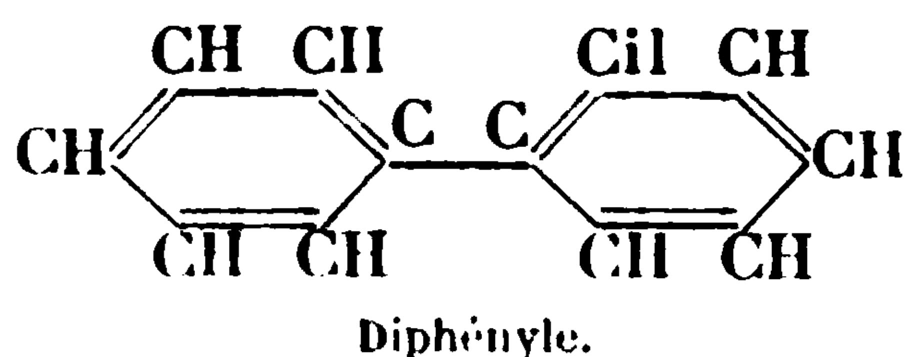
Benzène.



Benzène activé.



Dihydrodiphényle.



Diphényle.

mécanisme qui est comparable à celui qui a déjà été observé par les auteurs dans le cas de l'acétylène et dans celui de l'éthylène.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 54. — Sur les variations avec la température de la densité et du poids moléculaire du cadmium fondu ;

par **A. JOUNIAUX**.

(10.4.1930.)

En un mémoire publié par ce *Bulletin* (1), j'ai établi la corrélation suivante entre les variations avec la température du poids moléculaire et du volume spécifique des métaux à l'état liquide. Lorsque la courbe thermique des volumes spécifiques tourne sa convexité vers l'axe des *t*, la molécule est formée d'un seul atome. Lorsqu'au contraire, la courbe des volumes spécifiques tourne sa concavité vers l'axe des abscisses, la molécule est polyatomique. Si enfin, la variation du volume spécifique est une fonction linéaire de la température, la droite représentative n'est autre que la tangente au point d'inflexion, tangente qui se confond avec le lieu des volumes spécifiques dans la zone thermique observée. Dès lors, si la molécule métallique est monoatomique avant son point de fusion, elle conservera sa monoatomicité dans les limites des températures étudiées; si au contraire cette molécule y est polyatomique, elle restera constamment condensée dans la zone de l'observation.

Je me suis efforcé de généraliser cette règle en l'étendant aux éléments chimiques au sujet desquels nous n'avons que des renseignements incomplets sur la densité à l'état liquide. Je me bornerai en ce mémoire à l'étude du cadmium.

1° *Densité du cadmium liquide.* J'ai utilisé pour ces déterminations un dispositif dérivé de la balance hydrostatique, semblable à celui que M. Pascal et moi, avions employé autrefois à l'étude des densités de l'étain, zinc, plomb, antimoine, aluminium et cuivre liquides.

$2^{kgr},5$ de métal sont portés au rouge dans un creuset de graphite disposé à l'intérieur d'un four Méker soufflé; un couvercle en deux pièces ferme ce dernier : l'une des pièces livre passage à une pince thermoélectrique de M. Le Châtelier.

Dans le métal fondu est plongé un ballon en silice de $3^{cm},5$ environ de diamètre, dont le col à canal capillaire mesure 20 cm. de longueur. On détermine la poussée exercée par le métal liquide en fixant ce ballon à l'une des extrémités d'un fléau de balance formé d'un tube de laiton de 60 cm. de longueur portant, brasés à angle droit, deux tubes courts munis de vis de pression. L'autre

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 1534.

extrémité serre une tige de verre terminée par uu crochet auquel est suspendu uu plateau destiné à recevoir les poids ; la longueur de cette tige est telle que le centre de poussée du métal fondu sur le ballon et le point d'attache du plateau, sont disposés symétri-

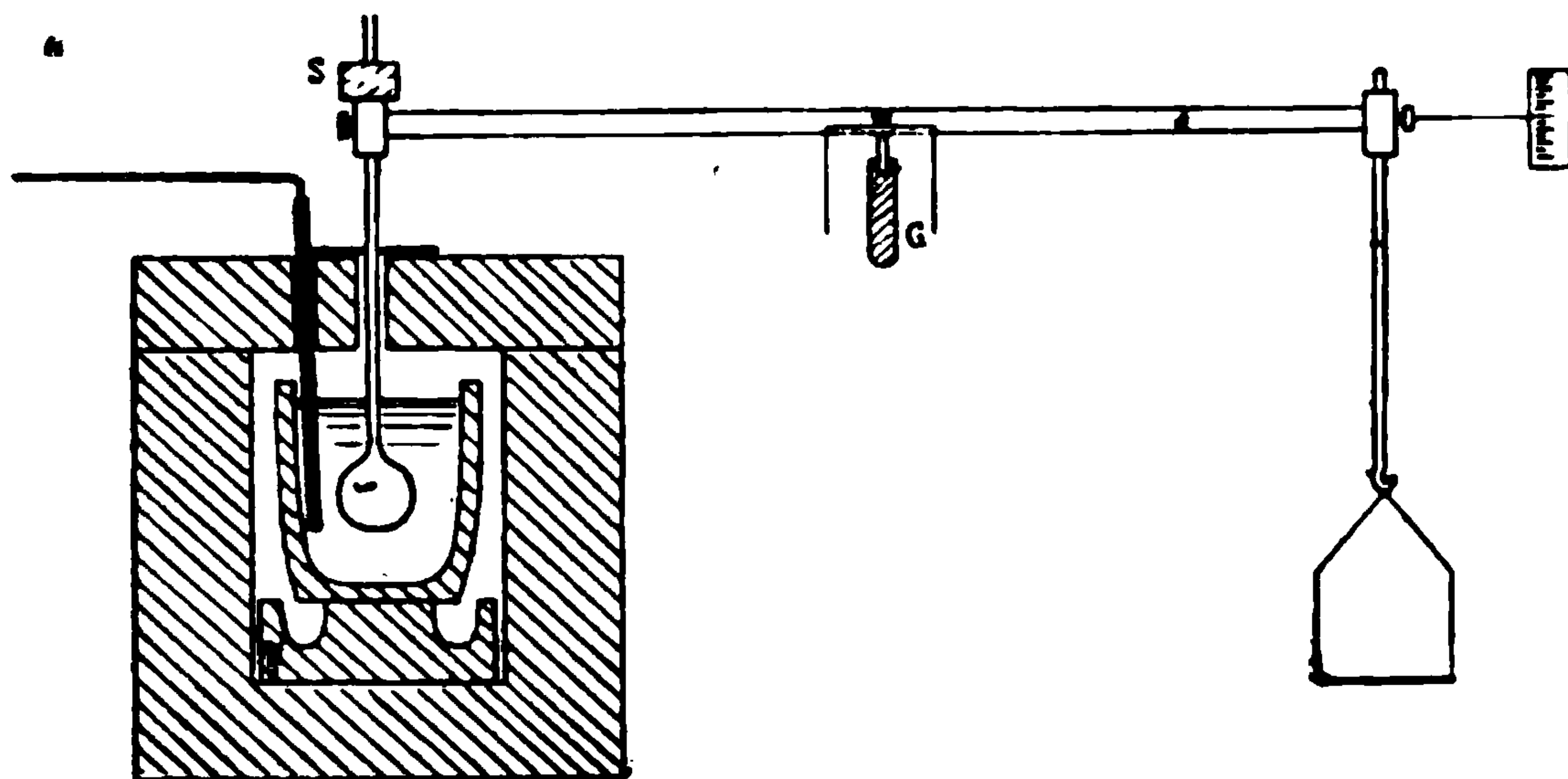


Fig. 1.

quement. Une surcharge de plomb S permet l'enfoncement du ballon dans le liquide dense et une masse G du même métal assure la stabilité de la balance en abaissant le centre de gravité du fléau au dessous du couteau de suspension qui repose sur un socle en bois dur convenablement évidé et porté par un support de hauteur réglable à volonté. Une aiguille d'acier fixée à l'extrémité du fléau, est mobile devant une échelle graduée fixe : ce dispositif permet d'apprécier les variations d'équilibre.

On mesure le volume immergé du ballon de silice par différence de poussée dans l'air et dans l'eau distillée puis on le plonge dans le métal liquide : on note pendant la période de refroidissement les températures correspondantes à l'équilibre de la balance pour différentes valeurs de la tare.

On ralentit le refroidissement du creuset, en même temps qu'on atténue l'échauffement du fléau, en fermant l'ouverture du four par un écran de toiles d'amiante superposées qui laissent glisser librement le col du ballon. On avait soin dans l'intervalle des mesures, d'agiter fréquemment le métal fondu à l'aide du ballon de façon à homogénéiser la température et surtout à annihiler l'influence des courants de convection qui tendent à accroître la poussée pendant le refroidissement et par suite donnent lieu à une augmentation factice de la densité. Au début de chaque pesée, on écartait rapidement de la tige du ballon la pellicule d'oxyde qui se forme à la surface du bain.

Les mesures ont pu être faites à partir de quelques degrés en dessous du point d'ébullition du cadmium en équilibrant la poussée du liquide au moment où cessait le bouillonnement.

Voici à une demi-unité près du dernier ordre décimal, les densités d_t observées. J'y ajouterai les volumes spécifiques v_t correspondants :

t	d_t	v_t
767°	7,55	0,1324
720	7,60	0,1315
670	7,65	0,1307
610	7,71	0,1297
560	7,77	0,1287
510	7,83	0,1277
460	7,88	0,1269
400	7,94	0,1259
360	7,98	0,1253
325	8,01	0,1248

En extrapolant légèrement ces résultats, on trouve que :

Au point de fusion ($t = 321°$).......... $d_t = 8,02$ $v_t = 0,1246$
Au point d'ébullition ($t = 778°$)....... $d_t = 7,54$ $v_t = 0,1326$

Ces valeurs de la densité sont en accord satisfaisant avec les déterminations de Hogness (2) effectuées entre 339 et 544°. Elles sont nettement inférieures aux mesures d'ailleurs peu nombreuses, que Sauerwald (3) a faites entre 681 et 756°.

2° *Variation avec la température du poids moléculaire du cadmium.* J'ai fixé précédemment (4) un certain nombre de valeurs de la grandeur moléculaire M de ce métal, valeurs que je rangerai dans l'ordre décroissant des températures centigrades :

t	M	
1650°	126,3	Densité de vapeurs
925	114,1	— —
778	112,4	Formule de Clapeyron et règle de Trouton-de Forcrand.
357	114,1	Ebullioscopie dans le mercure.
324	111,2	Tonométrie dans le mercure.
321	112,4	Règle de Trouton modifiée.
98	122,1	Cryoscopie dans le sodium.

Je me suis proposé de combler les lacunes de ce tableau établi à un autre point de vue.

L'application de la formule de Eötvös-Ramsay et Shields aux valeurs γ de la tension superficielle déterminées par Hogness (2), permet de fixer à 2146° centigrades la température critique du cadmium. Cette constante connue, voici les grandeurs calculées du poids moléculaire M aux températures centigrades t :

t	γ	M
421°	622	112,4
448	621	109,4
508	619	103,3
544	616	100,15

Ces résultats sont en bon accord avec une expérience ancienne

(2) (*Journ. Am. chem. Soc.*, 1921, t. 43, p. 1624.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, 1926, t. 153, p. 319.
(4) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 695, et 1925, t. 37, p. 512, et 1926, t. 39, p. 150.

de Quincke (5) trouvant au point de fusion du cadmium qu'il évalue à 320° : $\gamma = 693$. D'où on déduit : M = 110,3.

Enfin, la cryoscopie du cadmium dans certains métaux m'a permis de dresser le tableau suivant. En face du dissolvant dont on mentionne la température absolue T et la chaleur latente L de fusion, j'indiquerai les résultats de la détermination du coefficient d'abaissement à l'origine $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ suivant une méthode que j'ai déjà indiquée. La dernière colonne donne les valeurs de M calculées à l'aide de la formule de Raoult-Van't Hoff avec les données acquises :

	T	L	$\left(\frac{C}{P}\right)_0$	M
Cuivre......	1356°	43c3	7,82 (6)	116,0
Antimoine..	903	40,5	3,75 (7)	107,3
Zinc........	692,4	28,18	4,80 (8-9-10)	109,5
Thallium...	574,7	7,2	8,60 (11-12)	106,7
Bismuth....	544	12,64	2,05 (13-14)	107,8

Pour le bismuth et le zinc, j'ai fait la correction du coefficient d'équivalence (15) de ces métaux par rapport au cadmium et il a été tenu compte de la condensation atomique du bismuth dissolvant à sa température de fusion.

Cette étude a dû être limitée aux seuls dissolvants mentionnés dans ce tableau. Le cadmium n'a qu'une miscibilité très faible sinon nulle, avec le cobalt (16), le chrome (17), le fer (18) et l'aluminium (19) liquides.

Les travaux de Smith (20) sur les alliages avec le potassium ; de Kurnakow et Kusnetzow (21) sur les alliages avec le sodium ; de Kobayashi (22) sur les mixtes avec le tellure, montrent que dans les solutions étendues, le lieu des points de solidification commençante s'élève constamment à partir du point de fusion du dissolvant, lorsque croît la teneur en cadmium dans le mélange ; seuls, les derniers cristaux formés lors de la congélation sont constitués par du dissolvant pur : les conditions de validité des lois cryoscopiques ne sont pas remplies.

(5) *Ann. Pogg.*, 1868, t. 135, p. 642.
(6) Sahmen, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 49, p. 301.
(7) Treitschke, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 50, p. 217.
(8) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1897, t. 71, p. 387.
(9) Bruni, Sandonnini et Quercigh, *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 68, p. 73.
(10) Lorentz et Plumbridge, *Zeit. anorg. Ch.*, 1913, t. 83, p. 233.
(11) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1894, t. 65, p. 70.
(12) Kurnakow et Puschin, *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. 30, p. 103.
(13) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1892, t. 61, p. 895.
(14) Stoffel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 53, p. 149.
(15) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 308.
(16) Lewkonja, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 59, p. 322.
(17) Hindrichs, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 59, p. 427.
(18) Isaac et Tammann, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 55, p. 61.
(19) Gwyer, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 57, p. 150.
(20) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 56, p. 121.
(21) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 52, p. 173.
(22) *Zeit. anorg. Ch.*, 1911, t. 69, p. 3.

Les recherches de Grube (23), Bruni et Quercigh (24), Masing et Tammann (25), Bijl (26), sur la fusibilité des alliages du cadmium avec le magnésium, l'argent, le lithium et le mercure, mettent en évidence la précipitation au cours du refroidissement de ces alliages pauvres en cadmium, d'une série ininterrompue de cristaux mixtes de la même espèce ; les lieux des températures commençante et finissante, dessinent un fuseau : ici encore, les lois de Raoult ne sont pas valables.

Si nous représentons graphiquement les résultats obtenus en portant en abscisses les températures centigrades et en ordonnées les valeurs correspondantes du poids moléculaire, le lieu des points représentatifs est une courbe en forme de coupe à bords très évasés : la polymérisation du cadmium est corrélative d'une absorption de chaleur, mais la réaction constitutive de la molécule à partir des atomes n'est que faiblement endothermique.

Nous avons observé que le volume spécifique du cadmium était une fonction linéaire de la température entre son point de fusion (321°) et son point d'ébullition (778°). L'étude dont nous venons d'indiquer les résultats, montre que la molécule de ce métal est certainement monoatomique entre 250 et 900° centigrades. La règle rappelée au début de ce mémoire reçoit ici encore une confirmation

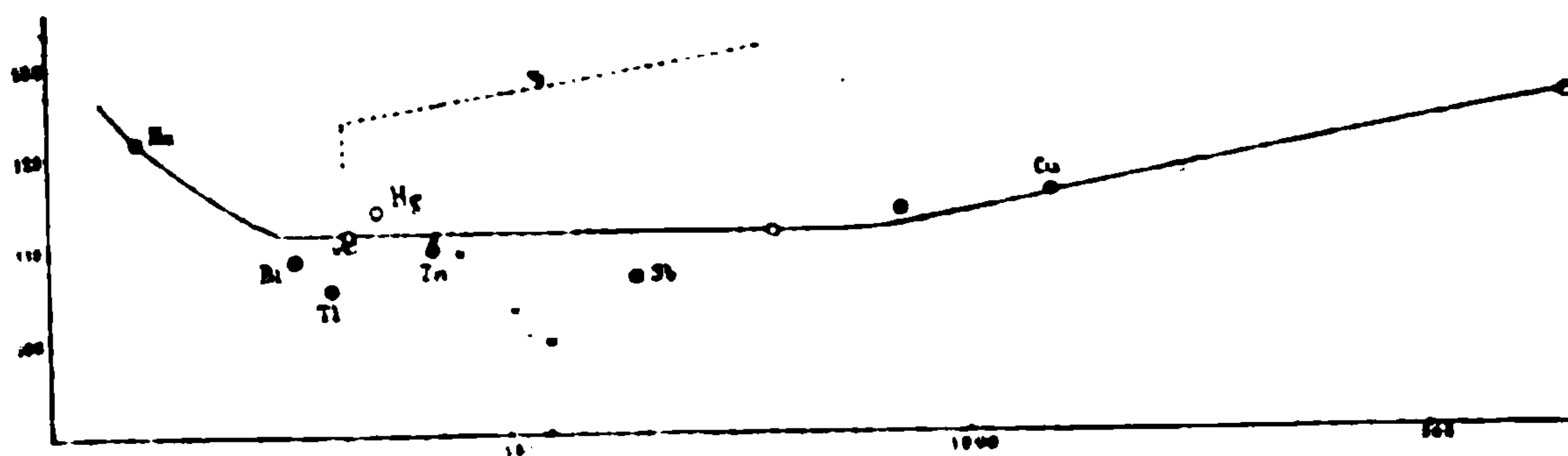


Fig. 2.

très nette illustrée par le graphique précédent dans lequel on a indiqué à une échelle thermique commune, d'une part, en trait plein, les variations du poids moléculaire et d'autre part, en pointillé, le lieu des volumes spécifiques.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 55. — Sur les variations avec la température de la densité et du poids moléculaire de l'argent fondu ; par A. JOUNIAUX.

(10.4.1930.)

Il m'a été possible de poursuivre sur l'argent une étude analogue à celle dont je viens d'indiquer les résultats donnés par le cadmium :

1° *Densité de l'argent liquide.* — Les déterminations ont été

(23) *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 49, p. 72.
(24) *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 68, p. 198.
(25) *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 67, p. 194.
(26) *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. 41, p. 641.

poursuivies avec l'appareillage que j'ai précédemment décrit ; elles ont été facilités par l'inoxydabilité de l'argent qui dispense du décrassage pénible de la surface du bain. Le dispositif expérimental utilisé ne m'a pas permis de commencer les mesures au delà de 1300° : au-dessus de 1350°, la tige du ballon de silice se ramollit et le flotteur ne s'immerge plus dans le métal.

Voici les densités d_t observées aux températures t ;

t	d_t	v_t
1302°	9,00	0,1111
1250	9,05	0,1104
1195	9,10	0,1098
1145	9,15	0,1092
1092	9,20	0,1086
1040	9,25	0,1081
990	9,30	0,1075
970	9,32	0,1072

Ces valeurs de la densité sont légèrement supérieures à celles de Krause et Sauerwald (1) qui n'ont pas dépassé 1200°.

Devant la régularité des résultats, je me suis cru autorisé à extrapoler jusqu'au point de fusion (961°,5), là où :

$$d_t = 9{,}33 \qquad \text{et} \qquad v_t = 0{,}1071$$

Le volume spécifique de l'argent liquide varie linéairement avec la température et la dilatation est donnée par la formule à deux termes :

$$v_t = 0{,}1071 + 117 \times 10^{-7} (t - 961{,}5)$$

2° *Variation avec la température du poids moléculaire de l'argent.* — Pour qu'il soit aisé de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les résultats généraux de cette étude, je rappellerai les grandeurs obtenues précédemment (2) :

t	M	
2050°	147	Densité de vapeurs.
1950	107	— —
1955	91,4	Formule de Clapeyron et règle de Trouton-de Forcrand.
961	126,4	Formule de Clapeyron et règle de Trouton-de Forcrand.
961	104,2	Règle de Trouton modifiée.
357	116,6	Ebullioscopie dans le mercure.
357	96,0	— —
313,1	130,2	Tonométrie dans le mercure.
232	285,5	Cryoscopie dans l'étain.

J'ai pu combler les lacunes de ce tableau en utilisant :

1° Les déterminations des tensions superficielles de l'argent, effectuées récemment par Krause et Sauerwald (3). L'équation de

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1929, t. 181, p. 350.

(2) *Bull. Soc. chim.*, (4), 1924, t. 35, p. 463, et 1925, t. 37, p. 513, et 1926, t. 39, p. 150.

(3) HINDRICHS, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 59, p. 423.

Eötvös-Ramsay permet, avec la valeur de γ à 995° centigrades, de situer la température critique de l'argent à 3236°. Cette donnée acquise, il est facile de calculer le poids moléculaire M à toutes les températures t où la tension superficielle a fait l'objet d'une mesure directe. Voici les résultats de ce calcul :

t	γ	M
1050°	916	104,5
1100	909	101,5
1163	902	97,5

2° Les valeurs données par la cryoscopie du cadmium dans les métaux suivants :

	T	L	$\left(\frac{C}{P}\right)_0$	M
Chrome	1823°	61,5	9,38 (3)	115,2
Nickel........	1725	51,5	1,4 (4)	82,5
Manganèse ..	1508	57,6	7,8 (5)	101,1
Magnésium..	924	72	2,0 (6)	118,5
Antimoine...	903	40,2	3,95 (7-8)	102,7
Tellure......	724	19	4,46 (9)	123,7
Plomb.......	600,4	5,37	9,19 (10-11)	108,1
Thallium....	574,7	7,2	7,26 (12-13)	126,3
Bismuth......	544	12,64	4,17 (13-15)	149,1

Il a été tenu compte de la condensation atomique du plomb et du bismuth dissolvants à leurs points de fusion respectifs.

Ce sont les seules données qu'il est possible d'enregistrer. Les lois cryoscopiques ne sont en effet valables que si les premiers cristaux précipités lors de la congélation des solutions étendues, sont constitués par du dissolvant pur. Or, cette condition n'est pas remplie par les alliages de l'argent avec l'or (16-17), le zinc (18-19), le cadmium (20) et le palladium (21). Les courbes du liquidus et du solidus dessinent un fuseau dans la région pauvre en métal dissous ; les cristaux qui prennent naissance au début de la solidification ont une composition identique à celle du liquide dans lequel ils se sont formés.

(4) Pétrenko, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 53, 213.
(5) Arrivaut, *Revue de Métallurgie*, 1913, p. 1257.
(6) Zemczuznyj, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 49, p. 400.
(7) Pétrenko, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 50, p. 139.
(8) Heycock et Neville, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, [A], 1897, t. 186, p. 58.
(9) Pellini et Quercigh, *Rend. Acad. Linc.* (V), t. 19, II, p. 417.
(10) Pétrenko, *Zeit anorg. Ch.*, 1907, t. 53, p. 201.
(11) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1892, t. 61, p. 907.
(12) Pétrenko *Zeit. anorg. Ch.*, 1906. t. 50, p. 136.
(13) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1894, t. 65, p. 31.
(15) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1892, t. 61, p. 895.
(16) Roberts Austen et Kirke Rose, *Proc. Roy. Soc.*, 1903, t. 71, p. 162.
(17) Raydt, *Zeit. anorg. Ch.*, 1912. t. 75, p. 59.
(18) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1897, t. 71, p. 407.
(19) Pétrenko, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 48, p. 347.
(20) Bruni et Quercigh, *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 68, p. 198.
(21) Ruer, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 51, p. 315.

D'autre part, le lieu de la fusibilité commençante des mélanges d'argent avec le sodium (22) et le mercure (23) s'élève constamment à partir du point de fusion du dissolvant lorsque croît la teneur en métal dissous ; seuls, les derniers cristaux qui se précipitent sont de dissolvant pur.

Enfin, l'argent n'est pas miscible dans le cobalt (24), le fer (24) et le vanadium (25) liquides.

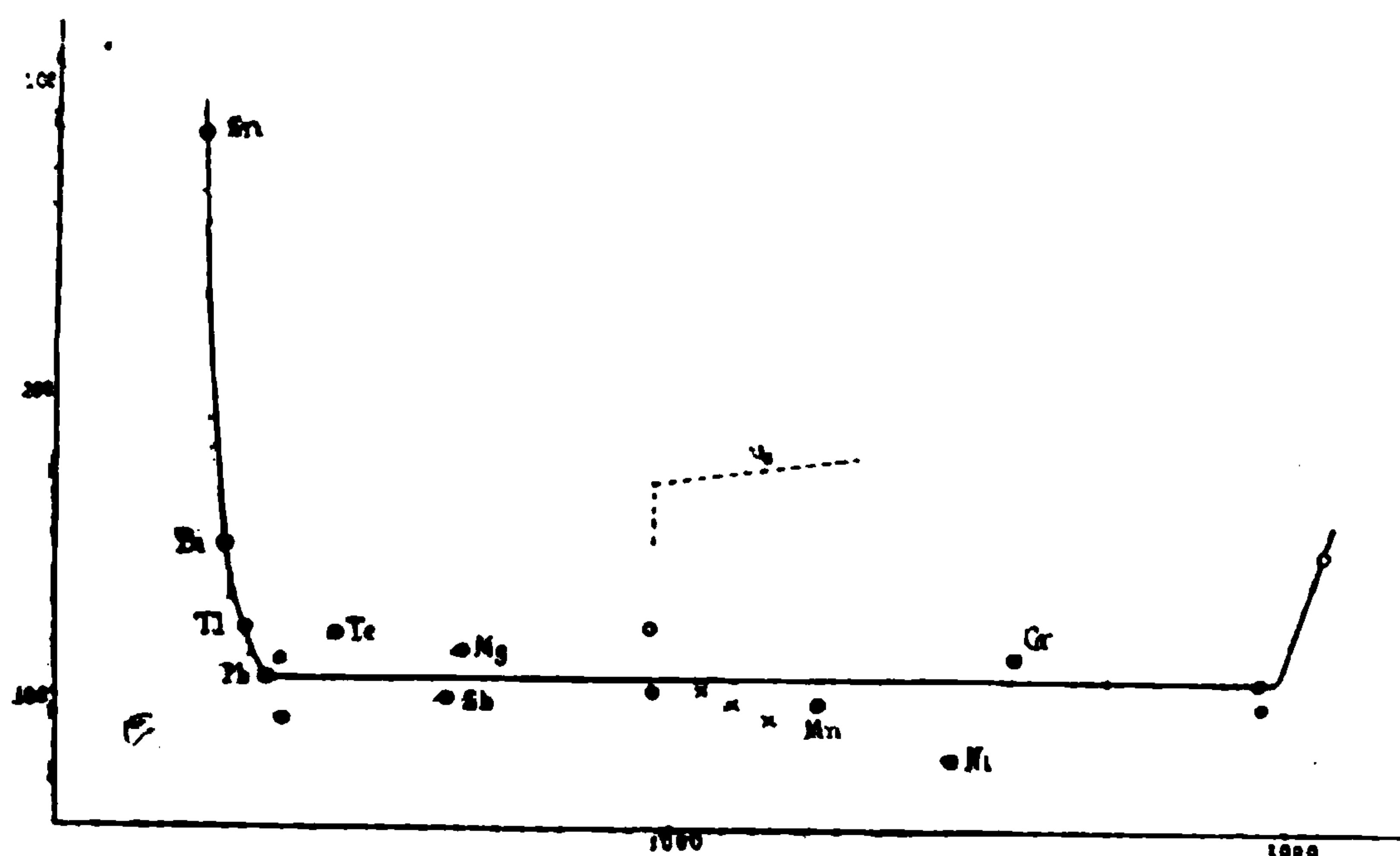
Si nous représentons graphiquement les résultats obtenus en portant en abscisses les températures et en ordonnées les valeurs correspondantes du poids moléculaire, le lieu des points représentatifs est une courbe à trois branches dont l'une est rectiligne et horizontale ; la polymérisation atomique de l'argent est corrélative d'une absorption de chaleur. Il faut remarquer qu'à toutes les températures inférieures au point de fusion, la condensation est limitée par la production de faux équilibres analogues à la surfusion cristalline.

Ces recherches montrent en outre :

1° Que la molécule d'argent est certainement monoatomique entre 327 et 1950° centigrades ;

2° Que la variation du volume spécifique de ce métal est une fonction linéaire de la température entre 961°,5 (point de fusion) et 1300°, température la plus élevée qu'il m'a été possible d'atteindre.

Dans ce cas particulier, la règle que j'ai énoncée : « si la molé- « cule métallique est monoatomique avant son point de fusion, « elle conservera sa monoatomicité dans les limites des tempéra- « tures étudiées » est en concordance avec ces conclusions.



Cette concordance est mise en évidence par le graphique ci-dessus dans lequel il a été indiqué à une échelle thermique commune, d'une part, en trait plein, les variations du poids moléculaire et d'autre part, en pointillé, le lieu des volumes spécifiques.

(Faculté des Sciences de Lille.)

(22) QUERCIGH, *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 68, p. 301.
(23) TAMMANN et STASSFURTH, *Zeit. anorg. Ch.*, 1925, t. 143, p. 357.
(24) PÉTRENKO, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 53, p. 215.
(25) GIEBELHAUSEN, *Zeit. anorg. Ch.*, 1915, t. 91, p. 256.

N° 56. — Sur le potentiel d'hydrogénation de la diméthyl-alloxantine; par Einar BIILMANN et H. G. MYGIND.

(22.2.1930.)

I. — Introduction.

Dans un mémoire précédent il fut démontré par E. Biilmann et H. Lund (1) que les alloxantines produisent, en solution acide, des potentiels stables et bien reproductibles, qui permettent la détermination des potentiels d'hydrogénation de ces corps. En solution aqueuse les alloxantines sont largement dissociées en l'alloxane et l'acide dialurique par la combinaison desquels se forme l'alloxantine en question (2). Le potentiel d'une électrode à alloxantine par rapport à une électrode à hydrogène représente une mesure de l'affinité de la réaction :



$$\text{Alloxane} + H^2 \rightarrow \text{Acide dialurique} + H^2O$$

à la température et la pression d'hydrogène de la pile examinée, étant prévu que les électrodes de la pile contiennent le même électrolyte, par exemple $n/10$ H^2SO^4.

Si l'électrode à alloxantine est préparée avec une alloxantine pure, la dissociation de l'alloxantine donnera naissance à de l'alloxane et de l'acide dialurique en concentrations équimoléculaires, et alors le potentiel de l'électrode à alloxantine est indépendante de la concentration totale en alloxantine (dissociée ou non dissociée). On peut donc déterminer le potentiel d'hydrogénation de l'alloxantine en mesurant la force électromotrice d'une pile :



$$+ \text{Pt} \mid \text{Alloxantine}, [H^+] \mid [H^+], H^2 \mid \text{Pt} -$$

ou $[H^+]$ est la même dans les deux parties de la pile.

Théoriquement il ne devait pas être nécessaire de partir d'une alloxantine pure pour la détermination du potentiel d'hydrogénation de l'alloxantine. Si l'on mesure le potentiel d'une pile dont les concentrations moléculaires en alloxane et acide dialurique ne sont pas égales l'une à l'autre, mais dont les proportions relatives sont connues, on peut calculer le potentiel d'une pile à concentrations équimoléculaires d'alloxane et d'acide dialurique. Mais il sera très difficile de déterminer les concentrations des composants de l'alloxantine, car une partie non négligeable de ces composants ne se trouve pas à l'état libre dans la solution, mais sous la forme de l'alloxantine non dissociée. Pour le calcul il fallait donc connaître et la constante de dissociation de l'alloxantine et les quantités totales (libres et combinées) de l'alloxane et de l'acide dialurique. Par conséquent, le plus simple et le plus exact est d'employer une alloxantine pure pour la préparation de l'électrode comme l'ont fait

(1) *Ann. Chim.*, 1923, t. **19**, p. 137.
(2) Biilmann et Bentzon, *D. ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 522.

E. Biilmann et H. Lund (*loc. cit.*) dans les recherches sur l'alloxantine et la tétraméthyl-alloxantine. Dans le chapitre suivant nous allons décrire la préparation de la diméthyl-alloxantine pure.

2. *Sur la préparation de la diméthyl-alloxantine.*

Des recherches sur la préparation de la diméthyl-alloxantine ont été publiées par Emil Fischer (3), R. Maly et R. Andreasch (4) et puis par H. Biltz (5). Aucun de ces auteurs n'indiquent des analyses qui prouvent la pureté de la diméthyl-alloxantine obtenue par la méthode employée, qui consiste en l'oxydation de la théobromine par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique et une réduction avec le chlorure stanneux ou l'hydrogène sulfuré. Mais il est évident qu'une combustion et une détermination d'azote ne suffisent pas pour décider si les corps examinés ont la composition $C^5H^6O^4N^2$ de l'acide méthyl-dialurique ou la composition $C^{10}H^{10}O^8N^4$ de la diméthyl-alloxantine.

D'un autre côté, vis-à-vis de l'action de l'iode, les deux corps présentent une différence, dont on peut se servir pour les identifier ou pour examiner leur pureté. En solution acide, l'alloxantine, comme aussi l'acide dialurique, par l'action d'iode libre sont transformés en alloxane, et l'oxydation d'une molécule d'alloxantine demande exactement la même quantité que l'oxydation d'une molécule d'acide dialurique. C'est-à-dire que l'oxydation de l'alloxantine demande 2 atomes d'iode pour 4 atomes d'azote, tandis que l'oxydation de l'acide dialurique demande 2 atomes d'iode pour 2 atomes d'azote. On peut donc, par une détermination d'azote et par un titrage iodométrique caractériser facilement ces deux corps.

Le titrage iodométrique s'opère à l'aide de solutions des substances examinées dans de l'eau débarrassée d'oxygène par un courant d'anhydride carbonique et qui se trouve dans un flacon rempli d'anhydride carbonique. On ajoute un faible excès d'une solution $n/10$ d'iode en iodure de potassium. L'excès d'iode a été titré avec $Na^2S^2O^3$.

Les indications de Biltz sur la préparation de diméthyl-alloxantine semblent assez détaillées. Néanmoins, en opérant suivant ces indications aussi soigneusement qu'il nous a été possible de le faire, le plus souvent nous n'avons pas réussi à obtenir la diméthyl-alloxantine. A l'exception d'une fois, ce fut l'acide dialurique, qui en résulta, ce qui fut prouvé par le titrage iodométrique. Nous indiquerons les valeurs trouvées dans un des cas où nous avons déterminé et le contenu de N et la valeur iodométrique.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},4042$; $43^{cc},27$ de HCl 0,1051 *n.* (Kjeldahl). — II. Subst., $0^{gr},1714$; $18^{cc},49$ de HCl 0,1051 *n.* — III. Subst., $0^{gr},2067$; $23^{cc},19$ d'iode 0,0990 *n.* — Trouvé : N 0/0. 15,76, 15,88; N : I 1.017. — Calculé pour : I. Ac. méthyl-dialurique $C^5H^6O^4N^2$, H^2O, 15,91. — II. Diméthyl-alloxantine $C^{10}H^{10}O^8N^4$, $2H^2O$, 16,00.

(3) *Lieb. Ann.*, 1882, t. **215**, p. 253.
(4) *Monatshefte für Chemie*, 1882, p. 107.
(5) *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 3674.

D'après cela, il n'y a aucun doute que la substance n'est pas de la diméthyl-alloxantine mais de l'acide métyl-dialurique. Dans la seule préparation qui nous a donné une substance qui consistait essentiellement en diméthyl-alloxantine, nous avons employé par erreur 40 0/0 de plus d'acide chlorhydrique que n'a indiqué H. Biltz.

Nous ne savons pas comment expliquer que nous n'avons pas su reproduire la préparation selon H. Biltz, dont les recherches sont évidemment très soigneuses.

Aussi faut-il se rappeler que sans doute l'oxydation de théobromine avec $KClO^3 + HCl$ est une réaction très compliquée, le résultat dépendra de circonstances difficiles à indiquer précisément. Il faut ensuite considérer les solubilités de la diméthyl-alloxantine et de l'acide méthyl-dialurique. Biltz, déjà, a indiqué que la solubilité de la diméthyl-alloxantine est plus élevée que celle de l'alloxantine ordinaire et de la tétraméthyl-alloxantine. Dans des déterminations tout à fait approximatives, nous avons trouvé que 100 gr. d'eau à température ordinaire dissout environ 1^{gr},89, de diméthyl-alloxantine tandis que la solubilité de l'acide méthyl-dialurique n'est que 1 gr. Par conséquent, il nous semble possible que par des variations apparemment insignifiantes et non voulues du mode opératoire, on peut, après la réduction avec le chlorure stanneux, arriver à des solutions dont la concentration en méthyl-alloxane est tellement faible et la concentration en acide méthyl-dialurique tellement élevée que celui-ci se précipite par la cristallisation, d'autant plus que la diméthyl-alloxantine, comme l'indique aussi H. Biltz est très disposée à former des solutions sursaturées.

Pour parvenir à une diméthyl-alloxantine pure nous l'avons préparée par combinaison de méthyl-alloxane et d'acide méthyl-dialurique.

L'acide méthyl-dialurique fut préparé après Biltz (6). Nous n'avons pas obtenu le rendement indiqué par M. Biltz. La méthyl-alloxane fut préparée par oxydation de méthyl-alloxantine pas tout à fait pure avec de l'acide nitrique. La pureté des préparations fut examinée par analyse.

Acide méthyl-dialurique. — Subst., 0^{gr},2325; 25^{cc},64 de 0,0990 *n. Iode.* — Subst., 0^{gr},2022; 21^{cc},75 de 0,1051 *n* HCl (Kjeldahl). — Calculé pour $C^5H^6O^4N^2$. H^2O : N 0/0, 15,91. — Trouvé : N 0/0, 15,84 — N : I Calculé : 1.00. — Trouvé 1,036.

Méthyl-alloxane. — Subst., 0^{gr},1910; 20^{cc},78 de 0,1051 *n* HCl (Kjeldahl). — Calculé pour $C^5H^6O^5N^2$: N 0/0, 16,10 — Trouvé : 16,02.

Pour la préparation de la *diméthyl-alloxantine* nous avons dissous 5 gr. de méthyl-alloxane et 4^{gr},7 d'acide méthyl-dialurique dans 33 cc. d'eau bouillante et saturée d'anhydride carbonique. La solution fut vite refroidie et la cristallisation de la diméthyl-alloxantine fut amorcée par forte agitation et friction avec une spatule, puis le mélange fut refroidi avec de l'eau glacée. Le précipité fut filtré à la trompe et lavé avec 18 cc. d'alcool saturé avec de l'anhydride carbonique et ensuite avec de l'éther éthylique

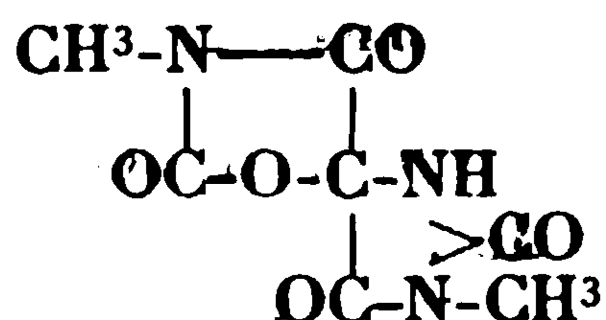
(6) Biltz et Damm, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 3666.

également saturé avec de l'anhydride carbonique. Pendant toutes les opérations le contact avec l'oxygène de l'air atmosphérique fut empêché par un courant d'anhydride carbonique. La préparation fut mise dans un dessiccateur sur chlorure de calcium dans une atmosphère d'anhydride carbonique.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},2070$; $22^{cc},51$ de 0,1051 nHCl. — II. Subst., $0^{gr},2140$; $12^{cc},48$ de 0,0990 n I. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^8N^4$, $2H^2O$: N 0/0, 16.00 — Trouvé : 16.01. — N : I. Calculé 2,00. — Trouvé : 2.028.

3. *Isoapocaféine.*

Nous avons déjà remarqué que les résultats de l'oxydation peuvent dépendre de beaucoup de circonstances. Dans une expérience, nous avons oxydé la théobromine suivant les indications de Biltz. Après avoir séparé le « glycol » d'acide urique par filtration, nous avons tenu, pendant plusieurs jours, la solution filtrée dans la glacière, et nous avons observé qu'un corps tout à fait différent de l'acide dialurique et de la diméthyl-alloxantine s'est précipité en beaux cristaux. Après avoir examiné le corps nous avons trouvé que c'était de l'isoapocaféine :



Analyse. — I. Subst., $0^{gr},3200$; $0^{gr},4667$ CO^2 et $0^{gr},0970$ H^2O. — II. Subst., $0^{gr},1283$; $0^{gr},1875$ CO^2 et $0^{gr},0383$ H^2O. — III. Subst. $0^{gr},2470$; $35^{cc},07$, 0,0998 nHCl (Kjeldahl). — IV. Subst., $0^{gr},2190$; $30^{cc},95$, 0,0998 nHCl (Kjeldahl). — Calculé pour $C^7H^7O^5N^3$: C 0/0, 39,42 ; H 0/0, 3,31 ; N 0/0, 19,72. — Trouvé : C 0/0, 39,78, 39,86 ; H 0/0, 3,39, 3,34 ; N 0/0, 19,85, 19,76. — Subst., $0^{gr},9039$; $26^{gr},3$ acide acétique; élévation du p. d'ébull. $0^{\circ},490$. — C. mol. calc., 213,1. — Trouvé : 215,3.

L'isoapocaféine et son isomère, l'apocaféine sont surtout connues par les minutieuses recherches de H. Biltz sur l'oxydation de l'acide triméthyl-1.3.7-urique. De plus, elles se forment toutes les deux par action de la méthyl-urée sur la diméthyl-alloxane. D'un autre côté, la formation de l'isoapocaféine par oxydation de théobromine ne semble pas avoir été observée encore. Par cette réaction un groupement NH est enlevé, tandis que la formation de l'isoapocaféine par oxydation de caféine se réalise par enlèvement d'un groupement $N\text{-}CH^3$.

4. *Le potentiel d'hydrogénation de la diméthyl-alloxantine*

Pour la détermination du potentiel d'hydrogénation nous nous sommes servi du procédé indiqué dans un mémoire précédent de Biilmann et Lund (*loc. cit.*). L'essentiel du procédé est qu'un excès de l'alloxantine à mesurer est lavé dans le vase électrode même avec l'électrolyte employé pour les mesures. Cet électrolyte a été débarrassé d'oxygène au moyen d'un courant d'anhydride carbonique, et

l'on remplit d'anhydride carbonique le vase électrode. On mesure le potentiel en thermostat à eau à 18° C et 25° C par rapport à uae électrode à quinhydrone préparée avec le même électrolyte que l'électrode d'alloxantine. Chacun des deux vases électrodes est monté avec deux ou trois électrodes de platine poli. Après avoir mesuré le potentiel, on lave de nouveau avec l'électrolyte en question et l'on mesure encore une fois le potentiel. L'accord entre les deux mesures prouve que la détermination du potentiel est faite à une solution d'alloxantine pure. D'abord nous avons déterminé les potentiels à 18° C, puis nous avons transporté les piles dans un thermostat à 25° et mesuré le potentiel à cette température.

De cette manière nous avons mesuré les potentiels de trois différentes électrodes (I, II et III) à diméthyl-alloxantine par rapport à trois différentes électrodes à quinhydrone. L'électrolyte dans tous les essais était de l'acide sulfurique $n/10$.

Les résultats se trouvent dans le tableau I, ou A et B indiquent les deux électrodes de platine plongées dans la solution saturée de diméthyl-alloxantine, tandis que *a* et *b* indiquent les deux feuilles de platine des électrodes à quinhydrone.

TABLEAU I.

+ Quinhydrone, H^2SO^4 $n/10$, diméthylalloxantine. —
Solutions saturées de diméthylalloxautine à 18° C.

	I *a*	I *b*	II *a*	II *b*	III *a*	III *b*
A.....	0.33744	0.33746	0.33736	0.33739	0.33754	0.33753
B.....	0.33743	—	0.33742	—	0.33748	—
Lavée de nouveau avec l'électrolyte.						
A.....	0.38740	0.33747	0.33734	0.33743	0.33752	0.33750
B.....	0.33745	—	0.33748	—	0.33753	—
Mêmes électrodes saturées à 25° C.						
A.....	0.33475	0.33478	0.33470	0.33467		
»	0.33476	—	0.33463	—		
B.....	0.33476	—	0.33469	—		
»	0.33475	—	0.33462	—		

Moyenne de A à 18°..... 0.33745, de B à 18°..... 0.33747
— — 25°..... 0.33472, — 25°..... 0.33471

Moyenne de tous les mesurages : 18°, 0.3375, 25°, 0.3347 volt.

Le potentiel de l'électrode à quinhydrone par rapport à l'électrode à hydrogène en H^2SO^4 $n/10$ fut mesuré à 25° C en 1920 par Biilmann, mais pas à 18° C. Dans le mémoire cité plus haut de Biilmann et Lund, on s'est servi de la valeur 0,7044 volt pour le potentiel à 18° C. Des recherches faites dans ce laboratoire ont montré que cette valeur n'est pas tout à fait exacte. Des nouvelles déterminations ont donné les valeurs suivantes :

+ Quinhydrone, H^2SO^4 $n/10$, H^2 760 mm. —
18° C........................ 0.7047 volt.
25° C........................ 0.6995 »

En partant de ces valeurs, on obtient comme potentiels d'hydrogénation de la diméthyl-alloxantine :

+ Diméthylalloxantine, H^2SO^4 $n/10$ H^2 760 mm. —
18° C.................. 0.7047-0.3375 0.3672 volt.
25° C.................. 0.6995-0.3347 0.3648 volt.

Les potentiels d'hydrogénation d'alloxantines mesurés jusqu'ici sont :

	18° C	25° C
Alloxantine..........................	0.3696 volt.	0.3664 volt.
Diméthylalloxautine...................	0.3672 »	0.3648 »
Tétraméthylalloxantine...............	0.3660 »	—
Diméthyldipropylalloxantine (7).......	0.3643 »	0.3616 volt.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.)

N° 57. — Sur la constitution des halogénures de cyanogène. (II) Etude réfractométrique du chlorure et de l'iodure de cyanogène; par Enrique V. ZAPPI.

(11.4.1930.)

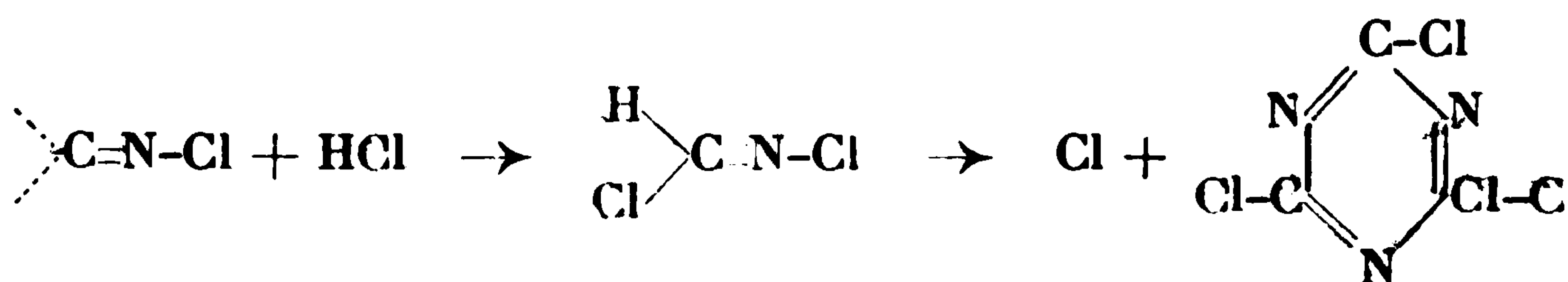
Dans la première partie de cette communication (1) j'ai cherché à établir par une voie chimique simple quelles étaient les structures qui s'accordaient le mieux avec le comportement des halogénures de cyanogène dans certaines réactions et j'arrivai à la conclusion que le ClCy possède une constitution isonitrilique ou carbylaminique tandis que ICy a une structure vraiment nitrilique.

Mais ces conclusions, tirées de réactions minérales, ne sont pas toujours bien d'accord avec celles de la chimie organique. Ainsi, Grignard, Bellet et Courtot (2) trouvèrent que la conduite de ClCy et de ICy dans leurs réactions sur les dérivés organo-magnésiens estdifférente, parce que le premier donne surtout des nitriles tandis que le dernier fournit spécialement des dérivés halogénés. Ils supposent que les halogénures de cyanogère ont une constitution isonitrilique et que les dérivés organo-magnésiens sont capables de provoquer leur tautomérisation vers la forme nitrilique. Or, tandis que BrCy et ICy résistent dans la plupart des cas à cette transposition, le ClCy est facilement tautomérisé.

(7) Einar Biilmann et Tine Ter Braak, *Rec. Tr. ch. P.-B.*, 1929, t. 48, p. 919.
(1) Zappi, *Bull.* (4), t. 47, p. 453.
(2) Grignard et Bellet, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 44. — Grignard, Bellet et Courtot, *Ann. de Chim.*, 1915, t. 4, p. 28; 1920, t. 12, p. 364.

Ces faits semblaient confirmer l'existence admise depuis longtemps (3) de trois ClCy isomériques, l'un « gazeux » P.E. —15° à constitution isonitrilique ; un autre « liquide » P.E. 15°, de constitution nitrilique (4) et le trimère chlorure cyanurique, solide, P.F. 145°, lorsque Mauguin et Simon, en 1919, étudièrent le ClCy préparé par six procédés différents (5) et conclurent à l'existence d'une seule forme monomoléculaire de ce composé, fusible à 8° et bouillant à 12°,5, résultats qui furent confirmés par Price et Green l'année suivante (6).

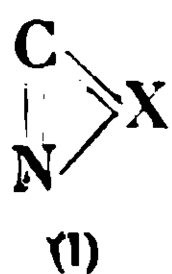
Chattaway et Wadmore (7) inclinent aussi vers la formule isonitrilique du ClCy en considérant la facilité avec laquelle il se polymérise dans son trimère, chlorure cyanurique, en présence de HCl :

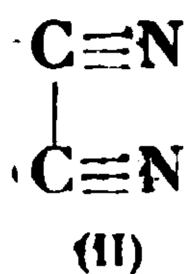


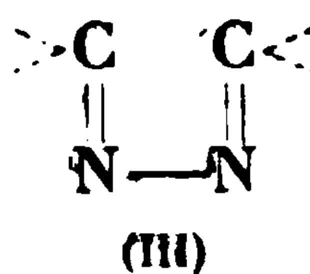
Calmels (8) trouva que ICy en réagissant avec $Zn(C^2H^5)^2$ donnait lieu à la formation de cyanure de zinc et d'iodure d'éthyle tandis que avec $Al(C^2H^5)^3$ les produits de la réaction étaient exclusivement du cyanure d'éthyle et de l'iodure d'aluminium, ce qui démontrerait que le ICy possède une structure tantôt isonitrilique, tantôt nitrilique.

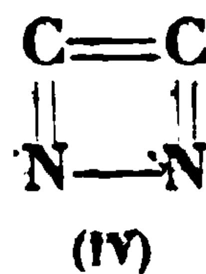
Dans la pratique de la réaction de Friedel et Crafts et avec les halogénures de cyanogène, on a trouvé que les hydrocarbures aromatiques traités par ClCy ou BrCy, en présence de $AlCl^3$, produisent généralement des nitriles, tandis que ICy met de l'iode en liberté (9), faits qui parlent respectivement pour les constitutions Cl-C≡N et I-N≡C.

Avec l'intention d'établir une formule unique, capable d'expliquer les réactions contradictoires observées, Gutman proposa pour les halogénures de cyanogène (10) une structure cyclique (I) dans laquelle X représente un atome trivalent de Cl, Br ou I.


(I)


(II)


(III)


(IV)

(3) Moissan, *Traité de Chimie Minérale*, t. 2, p. 337.

(4) Lidow, *Chem. Abst.*, 1907, t. 1, p. 1268, après avoir étudié l'action du ClCy sur Sb et Ag attribuait la constitution nitrilique à la forme chimiquement active, tandis que l'isomère carbylaminique était inactif.

(5) Mauguin et Simon, *C. R.*, 1919, t. 169 p. 474.

(6) Price et Green, *J. Soc. chem. Ind.*, 1920, t. 39, p. 98.

(7) Chattaway et Wadmore, *J. Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 192.

(8) Calmels, *C. R.*, 1884, t. 99, p. 280.

(9) Karrer, Rebmann et Zeller, *Helv. chim. Acta*, 1920, t. 3, p. 261.

(10) Gutman, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 3623.

Dixon et Taylor (11) n'acceptent pas pour le cyanogène la formule généralement admise (II) mais une des formules (III ou IV) spécialement cette dernière, qu'ils considèrent comme celle de Gutman (I) où l'atome d'halogène trivalent est remplacé par le groupement =C=N-.

A cet égard, nous devons rappeler que Enklaar, par des mesures de dispersion (12), a trouvé que la formule ordinaire (II) est celle qui correspond le mieux au cyanogène.

But du travail. — En présence de tant de faits contradictoires, j'ai cru que la réfractométrie pourrait être un très précieux moyen pour contribuer à établir sur une base physico-chimique la constitution des halogénures de cyanogène, en confirmant ou en repoussant mes conclusions antérieures ou bien en appuyant quelque structure cyclique, etc.

En considérant le problème de plus près, je décidai de limiter l'étude réfractométrique au chlorure et à l'iodure de cyanogène qui sont les halogénures des propriétés les plus nettement antagonistes, tandis que BrCy par sa situation intermédiaire devrait participer des réactions des autres deux substances et pourrait créer ainsi quelque confusion.

Il est bien difficile de pratiquer des mesures sur ces substances pures en raison de leur volatilité et de leurs propriétés agressives, tandis que leurs solutions peuvent être maniées plus facilement. C'est le motif qui me décida à déduire les réfractions et dispersions de ClCy et ICy des mesures de l'indice de réfraction de leurs solutions.

Il était aussi intéressant de faire ressortir si l'action des divers dissolvants était capable de déterminer quelque transposition et je choisis donc l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme comme dissolvants à étudier.

Les réfractions moléculaires ont été déterminées par l'emploi des formules de Gladstone et de Lorentz-Lorenz, et les notations employées sont celles courantes :

$$\mathrm{M} = \text{Réfraction mol. selon Gladstone } \frac{n-1}{d}\,\mathrm{M} \text{ (Formule en } n\text{)}$$

$$M = \text{Réfr. mol. selon Lorentz-Lorenz } \frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{\mathrm{M}}{d} \text{ (Formule en } n^2\text{).}$$

Les sub-indices désignent les raies α, β, γ de H ou D du Na avec lesquelles les mesures ont été effectuées.

Les données ainsi obtenues furent comparées à celles calculées à partir des équivalents atomiques de réfraction qui se trouvent dans les tables et la littérature courante.

Calcul théorique de M *et de M pour ClCy et ICy.* — Il y a peu de données pour calculer les valeurs de M pour les halogénures de cyanogène et on arrive à compléter seulement celles qui se rapportent aux raies α du H et du D du Na. Les premières, grâce aux

(11) Dixon et Taylor, *Chem. Soc.*, 1923, t. 103, p. 974.
(12) Enklaar, *Rec. Trav. Chim.*, 1923, t. 42, p. 1000.

travaux de Costa (13), Eykmann (14) et Landolt (15) et pour celles du Na_D en se basant sur les données indiquées dans les « Critical Tables » (16) et par Zecchini (17).

On est arrivé de cette manière à compléter les valeurs de M qui se trouvent dans les tableaux V et VI.

Les valeurs pour calculer *M* sont beaucoup plus abondantes et en appliquant les chiffres indiqués pour les équivalents atomiques de réfraction cités dans les « Tabellen » de Landolt-Bornstein (18) pour les constitutions $-C\equiv N$ et $-N=C<$, halogènes, etc., on arrive finalement à celles consignées dans les tableaux V et VI.

Pour contrôler la formule cyclique de Gutman (I) il est nécessaire de connaître l'équivalent de réfraction des atomes de Cl ou I trivalents. Or, la seule donnée qui se trouve dans la bibliographie est celle de l'iode trivalent pour M_D, déterminée par Sullivan (19), au cours de ses recherches sur la réfractométrie des dérivés iodo et iodosés organiques. Avec cette donnée et celles correspondantes tirées des « Tabellen » (18) on a :

Pour I trivalent..................	18,700
N dans $-N=C<$	3,776
C..............................	2,418
Calculé : M_D pour $\overset{C}{\underset{N}{\Vert}}\!>\!I$	24,894

Cette valeur ne peut être qu'inférieure à celle qui devrait réellement correspondre, puisque l'existence d'un noyau fermé doit provoquer une exaltation notable de la réfraction moléculaire, ainsi qu'il est généralement admis.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation du ClCy et ICy et de ses solutions. — Le ClCy et ICy ont été préparés et purifiés en suivant les indications que j'ai données dans la première partie de mon mémoire (1).

Les dissolvants employés furent : eau distillée, alcool absolu, éther sulfurique distillé sur Na et chloroforme lavé à l'acide sulfurique, pour éliminer l'alcool, et distillé.

Les solutions furent préparées en suivant la technique ordinaire.

(13) GUARESCHI, *Enciclopedia di Chimica*, t. 1, p. 787.
(14) *Idem*, t. 1, p. 806.
(15) *Idem.*, t. 1, p. 773.
(16) *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technologie*, New-York, 1926, t. 1, p. 276.
(17) GUARESCHI, *loc. cit.* t. 1, p. 773.
(18) *Tabellen*. 2. p. 985.
(19) SULLIVAN, *Z. Physik. Chem.*, 1899, t. 28, p. 523.

Pour le ClCy, qui est gazeux à la température ordinaire, on le pesait après l'avoir condensé dans une petite ampoule à robinet où l'on introduisait également le dissolvant, en déterminant leurs poids par différence.

Ces solutions ont été observées dans un réfractomètre de Pulfrich et leur indice de réfraction déterminé par les raies H_α, H_β, H_γ et Na_D. D'après ces données on calcula M et *M* en appliquant la règle des mélanges.

Je donne dans les tableaux I et II, les indices de réfractions de quelques solutions essayées. Les mesures pour l'éther seront publiées dans une prochaine communication.

TABLEAU I.

Densités et indices de réfraction de solutions de chlorure de cyanogène.

Solution dans	0/0	t	H_d	H_γ	H_β	Na_D	H_α
Eau.........	3,9551 *	20°	1,0091	1,34277	1,33949	1,33531	1,33343
Alcool	9,0828	20	0,81743	1,36812	1,36579	1,36142	1,35963
	9,923	20	0,81903	1,36921	1,36586	1,36158	1,35978
	10,2603	18	0,8209	1,37027	1,36684	1,36245	1,36064
Chloroforme.	2,8515	19	1,4794	1,45404	1,44895	1,44276	1,44026
	4,306	19	1,4833	1,45492	1,44891	1,44359	1,44106

* Solution presque saturée.

TABLEAU II.

Densités et indices de réfraction de solutions d'iodure de cyanogène.

Solution dans	0/0	t	d	H_γ	H_β	Na_D	H_α
Chloroforme.	2,800 *	17°	1,0581	»	1,33975	1,33562	1,33371
Eau.........	6,2525	17	0,8302	1,37432	1,37064	1,36612	1,36428
	10,402	20	0,85343	1,37697	1,37319	1,36863	1,36660
	29,599	17	0,97386	1,39105	1,38693	1,38182	1,37976
Alcool	2,4472	17	1,5076	1,45823	1,45295	1,44656	1,44398
	4,641 *	18	1,5083	1,45960	1,45370	1,44777	1,44560

* Solution presque saturée.

En appliquant à ces chiffres la règle des mélanges j'ai déduit les réfractions moléculaires et les dispersions, dont les valeurs moyennes pour chaque dissolvant, figurent dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III.

Valeurs moyennes de la réfraction et de la dispersion moléculaire de solutions de chlorure de cyanogène.

Solution dans	M						M	
	H_γ	H_β	Na_D	H_α	$\gamma-\alpha$	$\beta-\alpha$	Na_D	H_α
H^2O........	12,092	11,967	11,843	11,662	0,430	0,305	19,008	19,163
C^2H^5OH....	12,619	12,479	12,244	12,224	0,395	0,255	19,378	19.321
$CHCl^3$......	12,527	12,423	12,220	12,170	0,386	0,243	20,144	19,886

TABLEAU IV.

Valeurs moyennes de la réfraction et de la dispersion moléculaire de solutions d'iodure de mercure de cyanogène.

Solution dans	M						M	
	H_γ	H_β	Na_D	H_α	$\gamma-\alpha$	$\beta-\alpha$	Na_D	H_α
H^2O........	»	»	»	»	»	0,546	»	»
C^2H^5OH.....	19,743	19,423	19,029	18,991	0,900	0,549	32,297	32,024
$CHCl^3$......	19,879	19,297	19,179	18,996	0,889	0,352	32,629	32,376

En faisant la moyenne des chiffres donnés dans les tableaux III et IV on obtient les valeurs moyennes finales pour la réfraction et la dispersion moléculaires qui forment les tableaux V et VI.

Les conclusions peuvent être tirées facilement de la comparaison des chiffres trouvés avec ceux calculés qui se trouvent, dans la même colonne, immédiatement au-dessous.

Discussion des résultats. — Une observation de caractère général c'est que toutes les valeurs trouvées sont inférieures à celles calculées.

Pour le ClCy (tableau V) les chiffres trouvés pour *M* se rapprochent avec une différence de 0,117 ; 0,069; 0,059 et 0,068 des valeurs qui correspondent à une constitution isonitrilique de cette substance. Les dispersions moléculaires γ-α et β-α sont seulement plus

TABLEAU V.

Valeurs moyennes finales de la réfraction et de la dispersion moléculaires du chlorure de cyanogène et comparaison avec les valeurs théoriquement calculées.

	M						M	
	H_γ	H_β	Na_D	H_α	$\gamma - \alpha$	$\beta - \alpha$	Na_D	H_α
Trouvé.....	12,412	12,289	12,102	12,018	0,403	0,267	19,510	19,456
Calc. pour :								
Cl–C≡N..	11,740	11,596	11,503	11,442	0,284	0,184	19,03	18,79
Cl–N=C.. / Cl–N≡C..	12,529	12,358	12,161	12,086	0,444	0,271	20,20	19,77

TABLEAU VI.

Valeurs moyennes finales de la réfraction et de la dispersion moléculaires de l'iodure de cyanogène, et comparaison avec les valeurs théoriquement calculées.

	M						M	
	H_γ	H_β	Na_D	H_α	$\gamma - \alpha$	$\beta - \alpha$	Na_D	H_α
Trouvé.....	19,811	19,360	19,104	18,993	0,894	0,547	32,46	32,20
Calc. pour :								
I–C≡N...	20,160	19,777	19,436	19,272	0,891	0,559	33,99	33,71
I–N=C... / I–N≡C...	20,949	20,539	20,094	19,910	1,051	0,646	35,16	34,69

petites de 0,041 et 0,004 de celles calculées pour la formule carbylaminique Cl—N=C ou Cl—N≡C du chlorure de cyanogène.

Le ICy a vraisemblablement une structure nitrilique. En effet (tableau VI) *M* pour les diverses raies étudiées s'approche, avec une différence de 0,349; 0,417; 0,332 et 0,279, des chiffres calculés pour cette constitution. La mesure de la dispersion moléculaire est encore plus concluante : les valeurs trouvées diffèrent seulement en 0,003 et 0,012 des valeurs calculées pour une constitution nitrilique I—C≡N de l'iodure de cyanogène.

Les données obtenues avec l'emploi de la formule de Gladstone

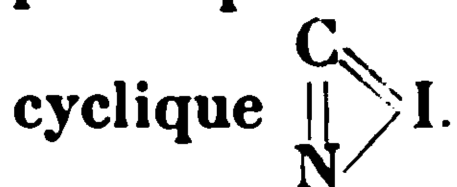
confirment les indications antérieures. Dans le cas seul de M_D pour le ClCy la valeur observée est quelque peu plus rapprochée de celle correspondant à une structure nitriiique. Ces valeurs sont :

	Calculé	Trouvé	Différence
M_D pour Cl–C≡N..........	19,03	19,51	0,48
Cl–N≡C..........	20,20		0,69

Il faut noter que si le nombre trouvé se rapproche le plus vers la valeur correspondant à une constitution nitriiique, il est, néanmoins, supérieur de 0,48 à celui calculé pour une telle constitution. Or, d'accord avec l'observation générale mise en tête de ce paragraphe, si ClCy était de structure nitriiique, la valeur de M_D devrait être inférieure à 19,03 et non pas la dépasser de 0,48 comme il arrive dans le cas considéré. Ainsi on peut dire que, nonobstant cette différence, la valeur trouvée est toujours correspondante à une structure carbylaminique du ClCy.

Quelques dissolvants, l'eau et l'alcool, décomposent plus ou moins vite les halogénures de cyanogène essayés, et cette décomposition se traduit dans les valeurs peu précises que donne la détermination de la réfraction moléculaire mesurée à partir de ces solutions. Mais, malgré ces variations, les chiffres moyens trouvés tombent dans les limites des valeurs qui correspondent à une structure unique et on ne peut pas dire que les dissolvants empioyés aient provoqué aucune tautomérisatiou des halogénures de cyanogène dissous.

En regard de la formule cyclique de Gutman (I) on doit conclure que, au point de vue de la réfractométrie, il reste bien peu de probabilité d'existence pour une telle structure. La valeur trouvée pour M_D de ICy = 19,104 est de beaucoup inférieure à celle calculée, 24,894. Même en négligeant l'exaltation qui devrait rendre encore plus grand ce nombre, la différence de 5,970 est déjà trop forte pour que l'on puisse accepter comme probable la formule cyclique



Conclusions.

Les mesures effectuées, de la réfraction et de la dispersion moléculaires de solutions de ClCy et ICy indiquent une constitution isonitrilique ou carbylaminique, Cl—N≡C, pour le chlorure de cyanogène et nitriiique, I—C≡N, pour l'iodure de cyanogène.

Ces conclusions se trouvent bien d'accord avec les réactions essayées dans mon premier mémoire (1).

L'action des dissolvants eau, alcool et chloroforme, ne semble produire aucun changement tautomérique dans la constitution des halogénures de cyanogène.

La formule cyclique de Gutman doit être écartée, parce que les valeurs trouvées pour la réfraction moléculaire de ICy sont très inférieures à celles qui devraient correspondre à une telle constitution.

Departamento de Quimica organica,
Facultad de Quimica y Farmacia,
La Plata, Argentina.

N° 58. — Absorption des radiations lumineuses par le soufre liquide; par P. MONDAIN-MONVAL, R. JOB, et P. GALET.

(31.3.1930.)

On sait que le soufre liquide qui présente à son point de solidification une belle couleur jaune, prend une teinte légèrement plus foncée au fur et à mesure que sa température s'élevant, il s'en écarte davantage. A 160°, le soufre devient extrêmement visqueux dans un intervalle de quelques degrés et en même temps, on constate que sa couleur est passée du jaune au rouge orangé. Ces phénomènes sont dus à la modification interne subie par le soufre à 160° et le changement de couleur, en particulier, au déplacement d'une bande d'absorption dans le spectre visible. Il nous a paru intéressant de compléter les recherches que nous avions déjà exécutées sur les transformations du soufre liquide par calorimétrie, dilatométrie, réfractométrie et viscosimétrie (1) en étudiant le déplacement de cette bande d'absorption en fonction de la température. Cette étude a été faite de deux façons différentes en employant comme instruments de mesure, d'une part un spectrographe, d'autre part une cellule photoélectrique.

Un mémoire de Wigand (2) reprenant les observations purement qualitatives de Dale (3) nous a fourni quelques indications. Ce savant ayant fondu du soufre dans un tube de réaction et l'ayant chauffé jusqu'à 300°, température à laquelle il est franchement rouge, le plaçait devant un spectroscope et notait que, toutes les radiations de courte longueur d'onde sont entièrement absorbées jusqu'à $\lambda = 620$ $\mu\mu$. Pour le soufre à sa température de fusion, l'absorption ne s'étendait que jusqu'à 522 $\mu\mu$. Quoique très brèves, ces données ne laissaient pas que de nous être fort précieuses, ainsi que les résultats obtenus par Tukuda (4) avec une épaisseur de soufre de 3 mm.

1° *Observations directes au spectroscope.*

Avant de procéder à des mesures, nous avons tout d'abord cherché à observer directement l'absorption des radiations par le soufre liquide et à apprécier ses variations sous l'influence de la

(1) Mondain-Monval, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 1349. — Mondain-Monval et Schneider, *Bull. Soc. chim.*, 1928 (4), t. **43**, p. 1301.
(2) Wigand, *Zeit. phys. Chem.*, 1911, t. 77, p. 423.
(3) Dale, *Phil. Mag.*, 1889 (5), t. **27**, p. 52.
(4) Tukuda, *Chem. News*, 1922, t. **125**, p. 209.

température. Nous avons, à cet effet réalisé le dispositif simple suivant :

La lumière blanche d'un bec Auer tombait, après avoir traversé un diaphragme et deux lentilles convergentes, sur la fente d'un spectroscope préalablement gradué en longueurs d'onde. Dans ces conditions nous pouvions apercevoir dans la lunette du spectroscope tout le spectre visible. Nous avons alors intercalé entre les deux lentilles, dans le faisceau lumineux, un tube de verre rempli de soufre liquide. Afin de maintenir constante la température du soufre, ce tube était placé dans une jaquette thermostatique à vapeur d'aniline bouillant sous pression réduite. On constate immédiatement au spectroscope la disparition des radiations violettes et bleues. Lorsque la température du soufre est voisine de 120°, seules subsistent les radiations rouges orangées, jaunes et jaunes-vertes. En élevant lentement la pression à l'intérieur de la jaquette, la température du soufre s'élève peu à peu et on observe au spectroscope que la limite d'absorption se déplace très lentement vers les grandes longueurs d'onde, en fonction de la température croissante. Dès que la température, en s'élevant, dépasse 160°, on s'aperçoit que la plus grande partie des radiations vertes disparaît dans un intervalle de quelques degrés, ce qui explique le changement de coloration que le soufre éprouve à cette température. Au delà de 160° les radiations qui traversent le soufre liquide sont rouges, orangées et jaunes. Si la température s'élève encore, on constate que la limite d'absorption se déplace lentement dans le jaune vers les grandes longueurs d'onde avec une vitesse nettement plus considérable qu'au dessous de 160°. En même temps, on observe une certaine absorption correspondant aux radiations de grande longueur d'onde dans le rouge visible, de sorte que la gamme des radiations visibles se rétrécit des deux côtés à la fois, vers les courtes et vers les grandes longueurs d'onde.

Au cours d'un *refroidissement lent*, les phénomènes se succèdent dans un ordre inverse et à la température de 160° en particulier, lorsque le soufre visqueux redevient fluide, on voit apparaître presque subitement les radiations jaunes-vertes, particularité qui accuse clairement la transformation interne subie par le soufre.

Nous avons cherché à estimer quantitativement le déplacement de la bande d'absorption par observation directe en pointant la limite des radiations visibles par rapport aux divisions micrométriques du spectroscope. Ce pointage est difficile, la limite d'absorption étant par nature extrêmement floue. Il est néanmoins possible de l'effectuer avec un peu d'habitude. Nous avons condensé dans le graphique suivant (fig. 1) les résultats de l'une de nos déterminations, relative à une épaisseur de soufre de 40 mm.

L'absorption des radiations lumineuses au moment de la transformation du soufre liquide en soufre visqueux à 160° apparaît sur ce graphique d'une façon extrêmement nette. Cette transformation entraîne l'absorption des radiations comprises entre les divisions micrométriques 118,5 et 123. La courbe de graduation du spectroscope en longueurs d'onde donne comme intervalle spectral correspondant : 550-565 $\mu\mu$. *Nous pouvons donc conclure que la transfor-*

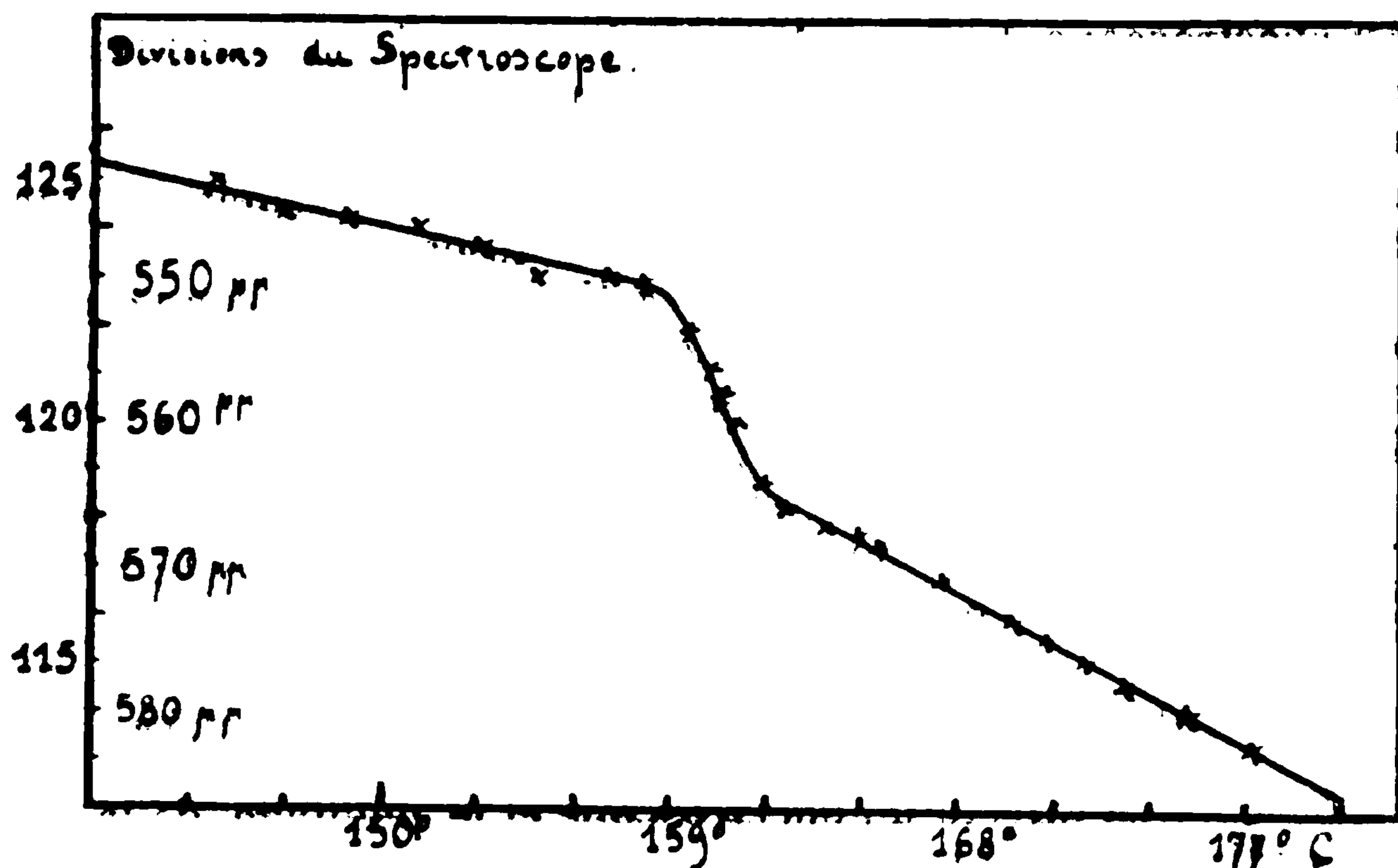


Fig. 1.

mation du soufre fluide en soufre visqueux à 160° entraîne l'absorption des radiations lumineuses jaunes vertes.

Cas d'un refroidissement rapide.

Dans les expériences précédentes, soit à l'échauffement, soit au refroidissement, nous prenions soin de ne faire varier que lentement la température de façon à laisser aux équilibres internes le temps de s'établir. Il nous a semblé particulièrement intéressant de répéter ces expériences en faisant varier très rapidement la température afin de nous placer justement dans les conditions inverses. A cet effet, partant de soufre préalablement chauffé à 180° dans un gros tube à essai et par conséquent rouge et visqueux, nous l'avons placé dans le faisceau lumineux tombant sur la fente du spectroscope, en l'abandonnant dans l'air au refroidissement. Dans ces conditions on observe dans le soufre la formation des deux couches décrites par Smith et ses collaborateurs (5). Il apparaît dans le fond du tube une séparation en deux couches : la couche inférieure étant jaune et fluide, la couche supérieure étant orangée et visqueuse. La surface de séparation s'élève peu à peu, au détriment de la couche de soufre visqueux et finit par s'évanouir à une faible distance de la surface libre du soufre. Cette surface de séparation qui affecte la forme d'un ménisque, très nette lorsque l'on emploie un tube un peu gros (40 mm. de diamètre) peut d'ailleurs être observée avec plus de facilité en la regardant à travers un verre de couleur verte suffisamment monochromatique ou encore une solution de sulfate de nickel. La couche visqueuse paraît alors beaucoup plus foncée que la couche fluide, ce qui s'explique facilement par ce que nous savons de l'absorption lumineuse de ces deux modifications.

(5) Smith, Holmes et Hall, *Zeit. phys. Chem.*, 1905, t. 52, p. 602.

Au spectroscope, la séparation en deux couches se manifeste de façon particulièrement nette. Au moment où le ménisque passe devant la fente du spectroscope, et fait place à la couche inférieure de soufre fluide, on voit apparaître immédiatement les radiations jaunes vertes qui étaient précédemment absorbées par le soufre visqueux. La transition est tout à fait caractéristique. Elle est plus accentuée que dans le cas d'un refroidissement lent, à cause de la séparation en deux couches, les deux couches possédant des teneurs très différentes en $S\mu$ et présentant par suite des écarts assez sensibles de toutes leurs propriétés physiques. C'est comme nous venons de le voir le cas de leur couleur et par suite de leur absorption des radiations lumineuses.

2° Étude spectrographique de l'absorption du soufre.

L'observation directe au spectroscope et le pointage de la limite d'absorption en fonction de la température du soufre ne peuvent évidemment donner que des résultats assez peu précis. Nous avons alors substitué à l'œil une plaque photographique et au spectroscope ordinaire un spectrographe.

Le montage réalisé a été identique à celui que nous avons décrit précédemment, le spectrographe étant simplement disposé à la place du spectroscope et recevant sur sa fente les rayons lumineux ayant traversé le soufre et condensés au moyen d'une lentille convergente.

La plaque photographique du spectrographe pouvant se déplacer parallèlement à elle-même, nous pouvions, sur une même plaque, obtenir toute une série de spectres, chacun d'eux correspondant à une température bien déterminée du soufre liquide, la durée d'exposition étant la même pour tous. Ces spectres parallèles se trouvent ainsi placés les uns à côté des autres et cette juxtaposition permet de constater très aisément les variations de leur longueur, et par suite, de l'absorption lumineuse correspondant à chacun d'eux.

Comme source lumineuse, nous avons dû substituer au bec Auer une source beaucoup plus intense afin de réduire la durée de pose. Après quelques essais avec l'arc électrique, notre choix s'est fixé sur une lampe électrique de 200 bougies, à filament métallique ramassé et fonctionnant sous une tension continue de 110 volts. Cette lampe a été fixée de façon définitive en face du spectrographe de façon à supprimer toute différence de réglage d'une plaque à l'autre et surtout de spectre à spectre, sur une même plaque; condition qu'il nous a été facile d'obtenir par ce dispositif. Nous ne pouvions projeter qu'une partie de l'image du filament sur la fente du spectrographe.

Les déplacements de la bande d'absorption intéressant les radiations vertes et jaunes, nous avons dû faire usage de plaques sensibles à cette région du spectre. Nous avons utilisé les plaques « Lumière R-V » sensibles aux radiations vertes, jaunes et rouges. Le révélateur employé pour le développement était à base de métol et d'hydroquinone. Etant donné leur sensibilité à la lumière rouge,

la manipulation des plaques et leur développement s'effectuaient dans une obscurité complète.

Vu l'épaisseur de soufre traversée par les rayons lumineux et les plaques employées, il était à prévoir que la durée de pose serait assez grande. Les premiers essais avec une durée de pose de l'ordre de une minute ne donnèrent que des résultats à peine visibles. Par la suite, nous fûmes amenés à adopter un temps de pose de cinq minutes.

Nous nous proposions en effet dans nos expériences de comparer les radiations ayant traversé le soufre liquide à celles ayant traversé le soufre visqueux. Or, ce dernier est beaucoup plus opaque que le soufre fluide. Il est plus absorbant pour toutes les radiations visibles. Nous avons précisé la chose dans nos premier essais en nous servant d'un arc au charbon comme source lumineuse (6 ampères). Avec une pose constante, d'une durée de trois minutes, nous avons impressionné une plaque photographique en faisant passer le faisceau lumineux de l'arc à travers du soufre à différentes températures. Au-dessous de 160°, la plaque est parfaitement impressionnée, mais au-dessus, on distingue à peine la trace des spectres. Il nous fallait donc pour la comparaison que nous avions en vue, utiliser un faisceau lumineux suffisamment intense et une durée d'exposion telle que les spectres correspondant au soufre visqueux fussent parfaitement visibles. Il en résultait évidemment une surexposition de la plaque pour les températures inférieures à 160°, ce qui ne présentait pour nous aucun inconvénient.

L'exemple que nous donnons ici et qui est tiré de notre registre d'expériences réalise ces conditions. La durée d'exposition pour les températures supérieures à 160° est suffisante pour que malgré l'absorption générale du soufre visqueux, l'impression de la plaque soit parfaitement nette.

N°	Nature de la photo		Temps de pose	Ouverture de la fente	Température du soufre
1	Spectre des radiat. à travers S		5′	0cm,015	141°
2	—	—	—	—	143
3	—	—	—	—	146,5
4	—	—	—	—	150,5
5	—	—	—	—	153,5
6	—	—	—	—	158
7	—	—	—	—	161,5
8	—	—	—	—	165
9	—	—	—	—	167,5
10	—	—	—	—	171
11	—	—	—	—	175
12	Echelle des longueurs d'onde		5″	»	»

Source lumineuse : Lampe filament métallique spéciale (2 amp. sous 110 volts continu).

Plaque : Lumière VR.

Epaisseur du soufre traversée : 40 mm.

Les raies qui figurent sur le cliché sont celles de l'arc au mercure.

Le simple examen de cette série de spectres juxtaposés (figure 2) montre que les six premiers spectres ont une étendue peu différente, mais que cependant l'absorption augmente légèrement du côté des faibles longueurs d'onde, à mesure que la température du soufre s'élève. Le septième spectre est moins étendu. Il correspond à la température de 161°,5. Pour les suivants, relatifs aux températures supérieures. l'absorption des radiations de faible λ augmente d'une façon régulière, mais beaucoup plus rapidement qu'avant la transformation du soufre.

De plus, on peut constater que la transformation a non seulement fait disparaître la région jaune verte du spectre, mais encore qu'elle a entraîné l'absorption des radiations rouges de grandes longueurs d'onde, fait que nous avions constaté directement au spectroscope.

Les extrémités du spectre n'étant pas nettement délimitées, il est assez difficile de faire des mesures rigoureuses. Néanmoins, on peut considérer comme valeurs approchées de l'étendue des spectres les intervalles de longueurs d'ondes suivants (les pointages ont été faits sur le négatif) :

Spectre n°	1................	545-710 $\mu\mu$
— n°	6................	550-710
— n°	7................	565-700
— n°	11................	575-695

La transformation du soufre fluide en soufre visqueux entraîne

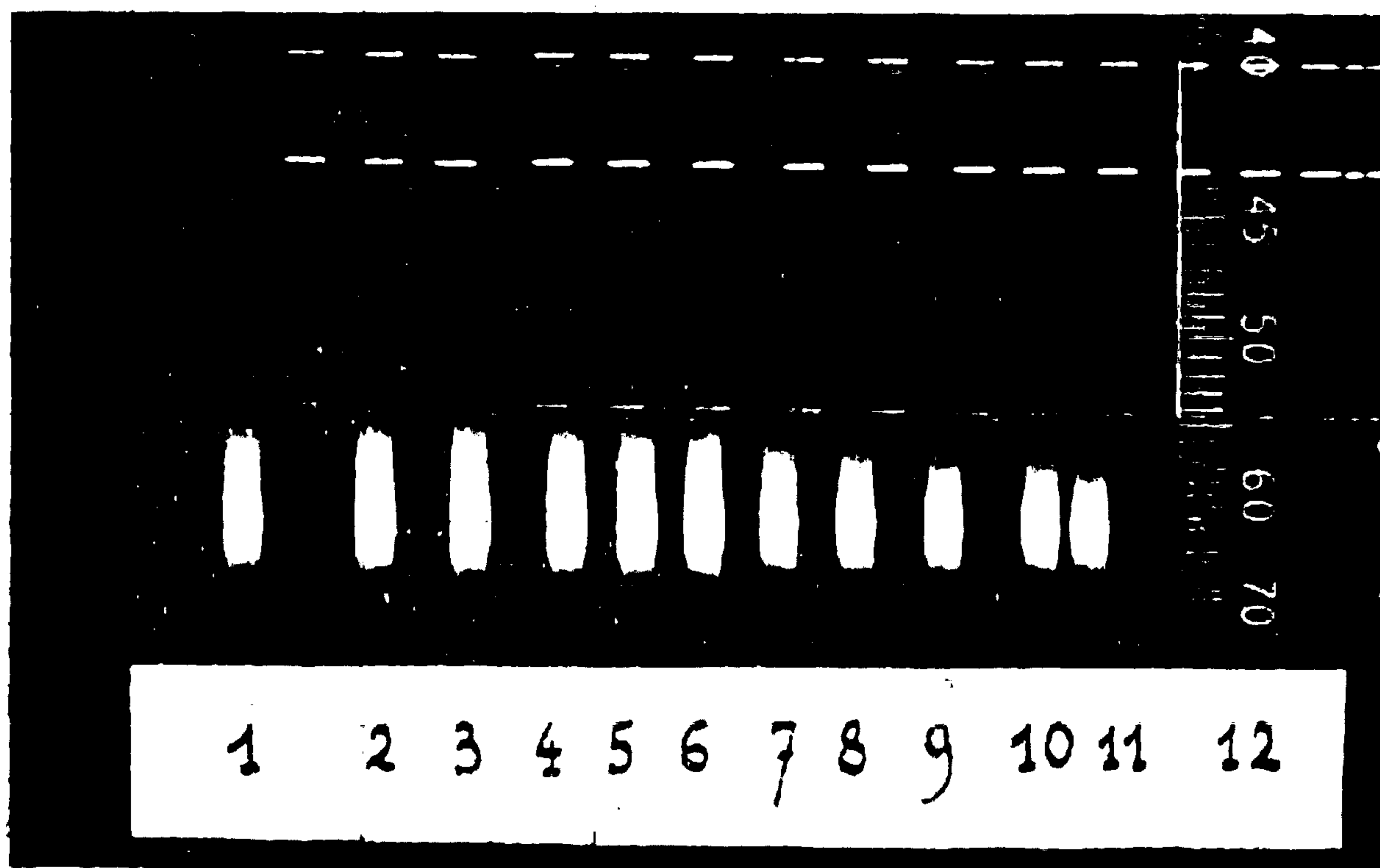


Fig. 2.

donc l'absorption des radiations dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 550 $\mu\mu$ et 565 $\mu\mu$, c'est-à-dire les radiations jaunes vertes. Ce résultat est identique à celui auquel nous étions parvenus par notre étude au spectroscope.

Si nous désignons par $\Delta\lambda$ le déplacement de la bande d'absorption en fonction de l'élévation de température Δt les valeurs précédentes pourront nous donner l'ordre de grandeur de $\frac{\Delta\lambda}{\Delta t}$.

Du côté des faibles longueurs d'onde, on trouve :

Pour le soufre fluide : $\frac{\Delta\lambda}{\Delta t} = \frac{5}{17} = 0,294$

Pour le soufre visqueux : $\frac{\Delta\lambda}{\Delta t} = \frac{10}{13,5} = 0,74$

C'est-à-dire que la vitesse de déplacement de la bande d'absorption en fonction de la température est environ deux fois 1/2 plus grande pour le soufre visqueux que pour le soufre fluide dans la région du vert et du jaune.

Du côté des grandes longueurs d'onde (rouge) on trouve :

Pour le soufre fluide : $\frac{\Delta\lambda}{\Delta t}$ très petit

Pour le soufre visqueux : $\frac{\Delta\lambda}{\Delta t} = \frac{5}{13,5} = 0,37$ environ

Le déplacement de la bande d'absorption du soufre liquide en fonction de la température subit donc à 160° un saut brusque correspondant à la température d'apparition de la viscosité du soufre. De plus, sa vitesse de déplacement en fonction de la température est nettement plus grande pour le soufre visqueux que pour le soufre fluide.

Nous avons exécuté ainsi six séries de photographies de spectres correspondant à des températures s'échelonnant de 140° à 180°, en apportant des variantes, soit dans la durée de pose, soit dans l'intensité lumineuse du faisceau incident. Tous les clichés obtenus montrent une nette discontinuité à 160° lorsque le soufre devient visqueux. A cette température il y a une appréciable absorption générale de toutes les radiations. De plus, il y a disparition des radiations jaunes vertes et des radiations rouges de grande longueur d'onde. Enfin la vitesse de déplacement de la bande d'absorption des radiations de faibles longueurs d'onde s'accroît dans le rapport approximatif de 1 à 2,5 (*).

(*) Nous avons pris soin dans une étude particulière de nous rendre compte de la sensibilité de la plaque aux diverses radiations. Il était possible en effet, si la plaque avait été beaucoup moins sensible aux radiations vertes et jaunes qu'aux radiations rouges, d'attribuer le retrait de la bande d'absorption aussi bien à cette différence de sensibilité qu'au changement du pouvoir absorbant du soufre liquide. En admettant un instant que l'apparition de la viscosité du soufre entraine

3°. *Étude de l'absorption lumineuse par la cellule photoélectrique.*

Nous avons repris l'étude précédente et cherché à suivre les variations du pouvoir absorbant du soufre en utilisant un dispositif de mesure tout différent reposant sur l'emploi d'une cellule photoélectrique au potassium. Dans un autre ordre d'idées, la cellule photoélectrique a déjà été fréquemment utilisée comme photomètre impersonnel fort sensible, en particulier par Halban et Siedentopf (6) dans leur étude de diverses solutions colorées, puis par H. et A. Copaux (7) et Mlle Clergeot (8) pour le dosage des gaz colorés; en l'espèce celui des vapeurs nitreuses diluées dans l'air.

Dans nos expériences le soufre liquide recevait un faisceau de rayons incidents provenant d'une source lumineuse constante. Les rayons émergents tombaient sur une cellule photoélectrique reliée à un galvanomètre très sensible. Nous notions les indications du galvanomètre en fonction de la température du soufre liquide.

On conçoit facilement qu'il est absolument indispensable, dans ces expériences exécutées avec une cellule, de disposer d'une source lumineuse parfaitement constante, comme l'ont fait nettement

une opacité égale pour toutes les radiations, l'intensité des radiations émergentes du soufre visqueux aurait été réduite dans les mêmes proportions. Dans ces conditions, tandis que les radiations rouges seraient alors encore assez intenses pour impressionner la plaque, il n'en serait plus de même des radiations jaunes pour lesquelles l'émulsion présente une sensibilité moindre. S'il en est ainsi, en cumulant les effets lumineux, c'est-à-dire en augmentant les temps de pose, la longueur des spectres devrait augmenter en fonction du temps, du côté des radiations jaunes et vertes.

Pour trancher la question, la température du soufre restant constante, nous avons utilisé des durées de pose double, triple et quadruple, soit 5, 10, 15 et 20 minutes. Le soufre étant à 148°, par exemple, nous n'avons constaté aucune différence de longueur dans les quatre spectres obtenus avec ces durées de pose, ni aucune différence d'intensité, tous les quatre correspondant à une forte surexposition. Lorsque le soufre est visqueux, à 172°, nous avons constaté que les spectres pris avec des durées de pose croissantes, n'augmentaient pas de longueur, mais seulement légèrement d'intensité. Nous pouvons donc considérer que la sensibilité de la plaque aux diverses radiations ne cause pas de perturbation dans la série des spectres que nous avons fixés sur la plaque photographique.

Il aurait évidemment été avantageux de pouvoir utiliser une source lumineuse monochromatique verte et de déterminer la température à laquelle le faisceau émergeant du soufre n'impressionne plus la plaque photographique. Malheureusement il ne nous a pas été possible d'obtenir un faisceau incident vert d'une intensité lumineuse telle qu'après avoir traversé le soufre même fluide, il impressionne la plaque avec une durée de pose raisonnable.

Nous avons pu constater au cours de nos essais que la vapeur d'aniline n'introduisait aucune perturbation dans la région de nos spectres.

(6) Halban et Siedentopf, *Zeit. phys. Chem.*, 1922, t. **100**, p. 208.
(7) H. et A. Copaux, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 1058.
(8) M. Clergeot, *Chimie et Industrie*, 1927, t. **17**, p. 375.

ressortir H. Copaux et ses collaborateurs. Le courant des réseaux électriques, malgré les régulations que l'on peut tenter, n'est pas indiqué pour une telle utilisation. Aussi avons-nous fait usage pour notre étude d'une ampoule électrique de 50 bougies fonctionnant sous une tension de 6 volts, utilisée pour les phares d'automobiles. Cette ampoule possède un filament extrêmement ramassé et constitue en somme une source lumineuse assez puissante et relativement ponctuelle. Pour l'alimenter, nous avons utilisé une batterie d'accumulateurs de 80 ampères-heure. L'ampoule n'était allumée que pendant deux minutes au moment de chaque mesure et ses conditions de fonctionnement étaient surveillées au moyen d'un ampèremètre et d'un voltmètre sensibles, Au cours d'une même journée de mesures, d'ailleurs, grâce à la faible durée de fonctionnement de la source lumineuse et à la capacité des accumulateurs, nous n'avons pu constater qu'une baisse d'intensité lumineuse très faible et très régulière se traduisant au galvanomètre par un écart inférieur à 1 0/0.

Une lentille convergente était placée entre la source et le soufre liquide. Celui-ci était renfermé comme à l'ordinaire dans un tube de verre d'un diamètre de 40 mm. placé dans une jaquette thermostatique à vapeur d'aniline bouillant sous pression réduite et variable à volonté. Cette jaquette était entourée d'écrans. Les rayons lumineux émergents tombaient sur la cellule photoélectrique placée à 20 centimètres du tube à soufre.

On sait qu'un métal chargé négativement placé dans le vide et soumis à l'action d'un faisceau de lumière ultra-violette émet des électrons. Cette émission diminue lorsque l'on emploie des radiations de plus grande longueur d'onde et elle est nulle en général pour les radiations visibles, sauf avec les métaux alcalins. Si donc on envoie un rayon lumineux sur du potassium, ce métal émet des électrons et par suite un courant électrique peut prendre naissance. Ce courant étant rigoureusement proportionnel à l'intensité lumineuse reçue, on peut estimer cette intensité lumineuse en mesurant l'intensité du courant photoélectrique au moyen d'un galvanomètre approprié. Si l'intensité lumineuse vient à varier comme c'est le cas dans nos expériences, le galvanomètre doit accuser une variation correspondante du courant photoélectrique.

La cellule photoélectrique au potassium dont nous avons fait usage est constituée d'une ampoule de verre à l'intérieur de laquelle est formé un dépôt de potassium, ce métal servant de cathode. En face de ce dépôt et isolé de lui, un fil métallique sert d'anode. La cellule est reliée suivant le montage habituel par son anode à une des bornes du galvanomètre, par sa cathode au pôle négatif d'une batterie de petits accumulateurs de 120 volts. Elle est renfermée dans une boîte métallique mise à la terre. Cette boîte complètement close est percée d'un regard par lequel le rayon lumineux vient tomber sur le potassium. Le circuit est fermé par la mise à la terre du pôle positif de la batterie d'accumulateurs et de la seconde borne du galvanomètre (figure 3).

Le galvanomètre utilisé, nécessairement très sensible vu la faible intensité des courants produits est à cadre mobile. La résistance du

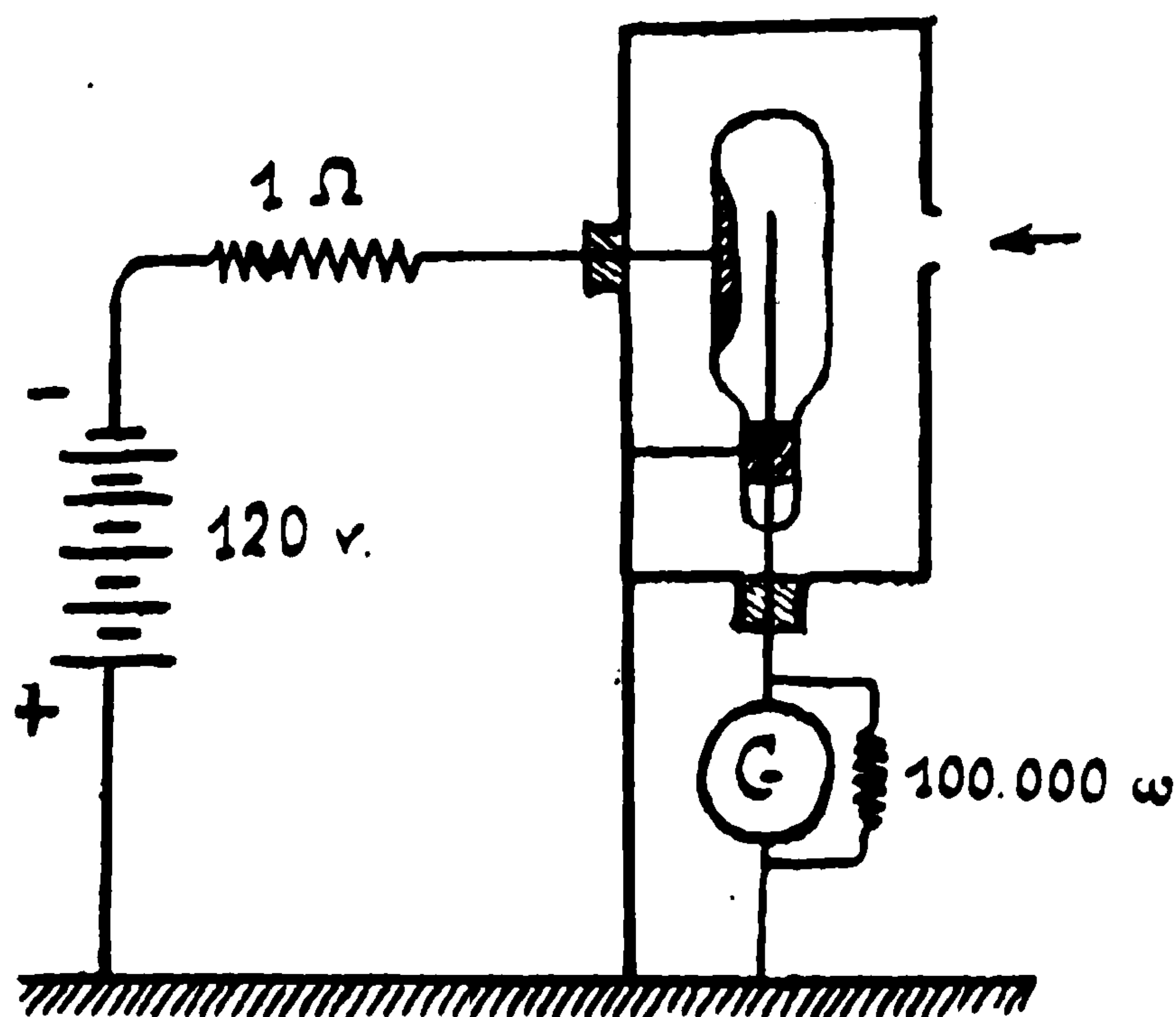


Fig. 3.

cadre est de 3.470 ohms. Le déplacement du spot lumineux à une distance de 1 mètre est de 1 mm. pour un courant de $1,8.10^{-10}$ ampères. L'appareil est shunté par une résistance de 100.000 ohms pour qu'il fonctionne au voisinage du régime critique.

La sensibilité de la cellule dépend essentiellement de la longueur d'onde des radiations qu'elle reçoit. Dans le cas de la cellule au potassium, la sensibilité, maxima pour des radiations violettes, décroît très rapidement lorsque la longueur d'onde augmente. Pour les radiations vertes elle est déjà très faible et elle est extrêmement faible pour les radiations rouges (9). C'est à cause de cette faible sensibilité, d'une part, et de l'épaisseur de soufre traversée, de l'autre, que nous avons dû employer une source intense de lumière blanche. Nous n'aurions pu obtenir une source monochromatique suffisamment intense pour faire dévier le galvanomètre. Un simple verre de couleur verte intercalé entre la lampe électrique et le soufre empêchait toute déviation du galvanomètre. En utilisant la lumière blanche au contraire, nous obtenions pour le soufre fluide une déviation très appréciable sans avoir à amplifier le courant photo-électrique.

Dans ces conditions expérimentales évidemment perfectibles, le courant photo-électrique observé est fonction de l'ensemble des radiations lumineuses reçues par la cellule. Une variation, soit en nombre, soit en intensité de ces radiations lumineuses se traduira par une variation correspondante du courant photo-électrique. C'est justement ce qui se présente pour les radiations traversant une couche de soufre liquide, à 160°, lorsque le soufre devient visqueux, comme nos observations spectroscopiques nous l'ont révélé précédemment. Les expériences exécutées avec la cellule vont, comme le montre l'exemple ci-dessous, appuyer les observations spectroscopiques.

(9) Une cellule au cæsium aurait été certainement préférable, mais nous n'avons pu nous la procurer. Le maximum de sensibilité correspond à $\lambda = 580\ \mu\mu$.

Voici les détails relatifs an tracé de la courbe $i = f(t)$ tels que nous les tirons de notre registre d'expériences.

Mesure avec la lumière blanche.

Source : ampoule à atmosphère gazeuse 1/2 watt, 50 bougies, 6,3 volts, 4,5 amp.

Potentiel accélérateur : 123 volts.

Epaisseur de soufre traversée 40 mm. (Soufre cristallisé dans le CS^2).

Durée maxima d'allumage de la lampe pour chaque mesure : 2 minutes. Nous reprenions le zéro après chaque mesure, de façon à corriger la déviation du Spot. Ces déviations sont données en centimètres à 1 mètre de distance. Nous opérions dans une pièce tout à fait obscure et la cellule était bien protégée, par des écrans de papier noir, du rayonnement de la flamme du gaz chauffant la jaquette à vapeur d'aniline. Nous faisions lentement varier la température du soufre en augmentant la pression à l'intérieur de cette jaquette.

Températures	Déviation du spot	Températures	Déviation du spot
	cm		cm
153°	10,9	165°2	4,35
157	8,8	167,1	4,0
160	8,0	172	2,5
163	5,0	174	2,0

Au moyen de ces chiffres on peut construire le graphique suivant (*fig.* 4) en portant en abscisses les températures du soufre liquide et en ordonnées les déviations du spot. On voit que le courant photo-électrique subit une diminution sensible à la température de 160°, lorsque le soufre devient visqueux. Il est évident qu'ici, ainsi

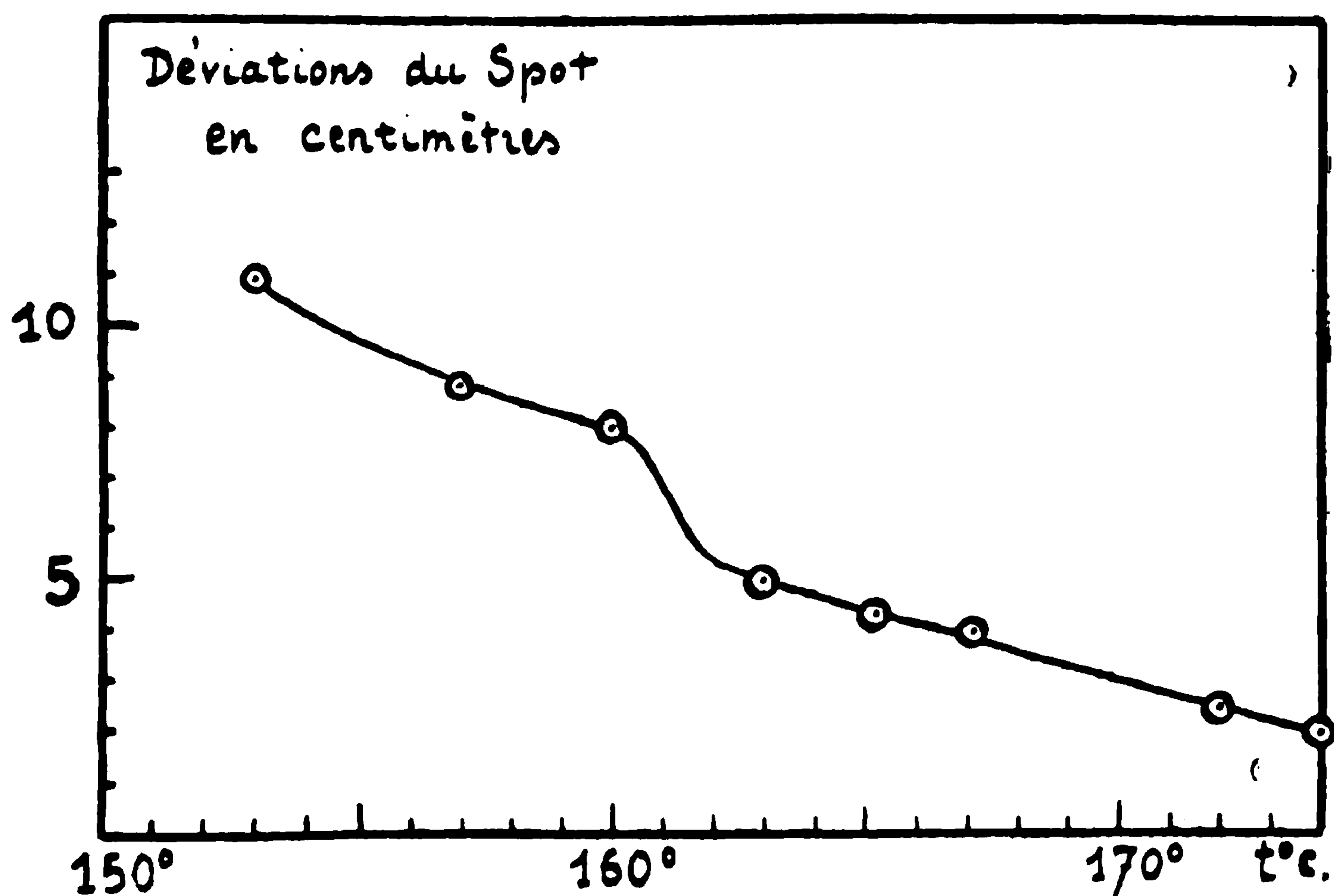


Fig. 4.

que nous l'avons précisé, cette diminution ne correspond qu'à une variation globale dans les radiations qui émergent du soufre. Nos observations spectroscopiques nous ont appris que cette variation comprenait deux phénomènes : d'abord, le déplacement de la bande d'absorption du soufre entraînant la disparition des radiations jaunes vertes qui sont, des radiations traversant le soufre, les plus actives sur la cellule; ensuite une augmentation de l'absorption générale du soufre pour toutes les radiations visibles.

Nous avons intercalé un verre vert monochromatique entre notre source de lumière et la jaquette contenant le soufre fluide. Mais nous n'avons pu ainsi observer aucune déviation du galvanomètre, à cause, sans doute de la trop faible intensité des radiations sortantes. Il en a été de même pour les radiations visibles émises par la lampe à vapeur de mercure.

CONCLUSIONS.

Nous avons suivi les transformations présentées par le soufre liquide en étudiant les variations de son absorption des radiations visibles en fonction de la température. Ces variations ont été appréciées au moyen d'un spectrographe et d'une cellule photoélectrique. Notre étude a mis en évidence une importante variation du pouvoir absorbant du soufre liquide à la température de 160°. A 160°, le soufre devient, d'une façon générale, plus absorbant pour toutes les radiations visibles. En outre, à cette température se produit un déplacement brusque et très sensible de la bande d'absorption des radiations de faibles longueurs d'onde, déplacement qui entraîne la disparition des radiations jaunes vertes. Cette disparition des radiations jaunes vertes explique le changement de couleur du soufre à 160°, qui de jaune devient orangé. Enfin, les vitesses de déplacement, avec la température, de la bande d'absorption du soufre sont différentes, au-dessous et au-dessus de 160°.

Ces phénomènes observés dans l'absorption des radiations visibles à la température même où toutes les propriétés physiques du soufre liquide présentent des discontinuités remarquables, mettent encore en évidence la transformation interne qu'éprouve ce métalloïde à cette température.

(Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse,
Laboratoire de Chimie-Physique.)

N° 59. — Action de l'oxyde mercurique sur les solutions de chlorure cuivrique;

par H. PÉLABON et Mlle DELWAULLE.

(16.3.1930.)

Le chlorure cuivrique est attaqué par l'oxyde mercurique, il y a double décomposition avec formation d'oxyde de cuivre et de chlorure mercurique. Mais l'oxyde de cuivre s'unit de suite au

chlorure en excès pour donner un oxychlorure $3\,CuO.CuCl^2$; c'est bien ce qu'a constaté Maille (1).

En faisant réagir dans des tubes scellés un même volume de la solution cuivrique et des masses variées de HgO on arrive à des équilibres et l'on peut analyser la phase liquide qui est une solution des chlorures mercurique et cuivrique. En opérant à la température du laboratoire (15 à 18°) avec une solution cuivrique presque normale 1,045 mol. par litre et avec 20 cc. de liqueur soit 0,0209 mol. nous avons obtenu les résultats suivants :

Masse de HgO	Masse de $HgCl^2$ (toutes exprimées en mol.)	Masse de $CuCl^2$
0	0	0,0209
0,0025	0,00246	0,0173
0,0050	0,00512	0,0140
0,0075	0,00738	0,0108
0,010	0,5102	0,0073
0,012	0,0114	0,0048
0,013	0,0102	0,0034
0,014	0,0074	0,0021
0,016	0,0055	0,0009
0,016	0,0041	0
0,018	0,0032	0
0,0209	0,0021	0

A l'aide de ces nombres il est possible de tracer les diagrammes de la figure 1. Un point M de la ligne OABC a pour abscisse la masse de HgO que l'on a introduite dans le tube en expérience, pour ordonnée la masse de $HgCl^2$ trouvée par analyse, le point N de la ligne OD et qui correspond à la même abscisse a une ordonnée comptée à partir de O'X' parallèle à OX égale à la masse de $CuCl^2$ trouvée. La différence donne dans chaque cas la masse de $CuCl^2$ restée dans la phase solide.

Pour les masses de HgO inférieures à 0,01 mol. les diagrammes sont des droites, OM est bissectrice de l'angle XOY, le coefficient angulaire de ON est 4/3. L'oxyde mercurique agit donc sur $CuCl^2$ et forme CuO qui de suite s'unit à $CuCl^2$ pour former un oxychlorure suivant la réaction :



$$3HgO + 4\,CuCl^2 = 3\,HgCl^2 + 3\,CuO\text{-}CuCl^2$$

Grâce à la présence d'un excès de $CuCl^2$ dans la liqueur le sublimé reste en solution. Mais à mesure que la quantité d'oxyde de mercure croît, la solution s'appauvrit en $CuCl^2$ libre, tandis que la proportion de $HgCl^2$ augmente celui-ci est alors forcé de se précipiter, une phase supplémentaire apparaît. La partie AB du diagramme se rapporte aux équilibres qui correspondent à l'existence de cette nouvelle phase.

Pour essayer de construire un diagramme théorique nous avons étudié, d'une part, l'action de l'oxyde de cuivre sur les solutions de chlorure cuivrique, d'autre part la solubilité du sublimé dans les

(1) *Ann. Chim. Phys.* (7), 1902, t. **27**, p. 365.

solutions de chlorure cuivrique à la température des expériences précédentes.

Action de l'oxyde de cuivre sur le chlorure. — Dans des tubes garnis de 20 centimètres cubes d'une solution de chlorure cuivrique à 0,91 mol. par litre nous avons mis des masses connues d'oxyde de cuivre, après agitation suffisante, nous avons dosé le cuivre dans le liquide ; voici les nombres que nous avons obtenus :

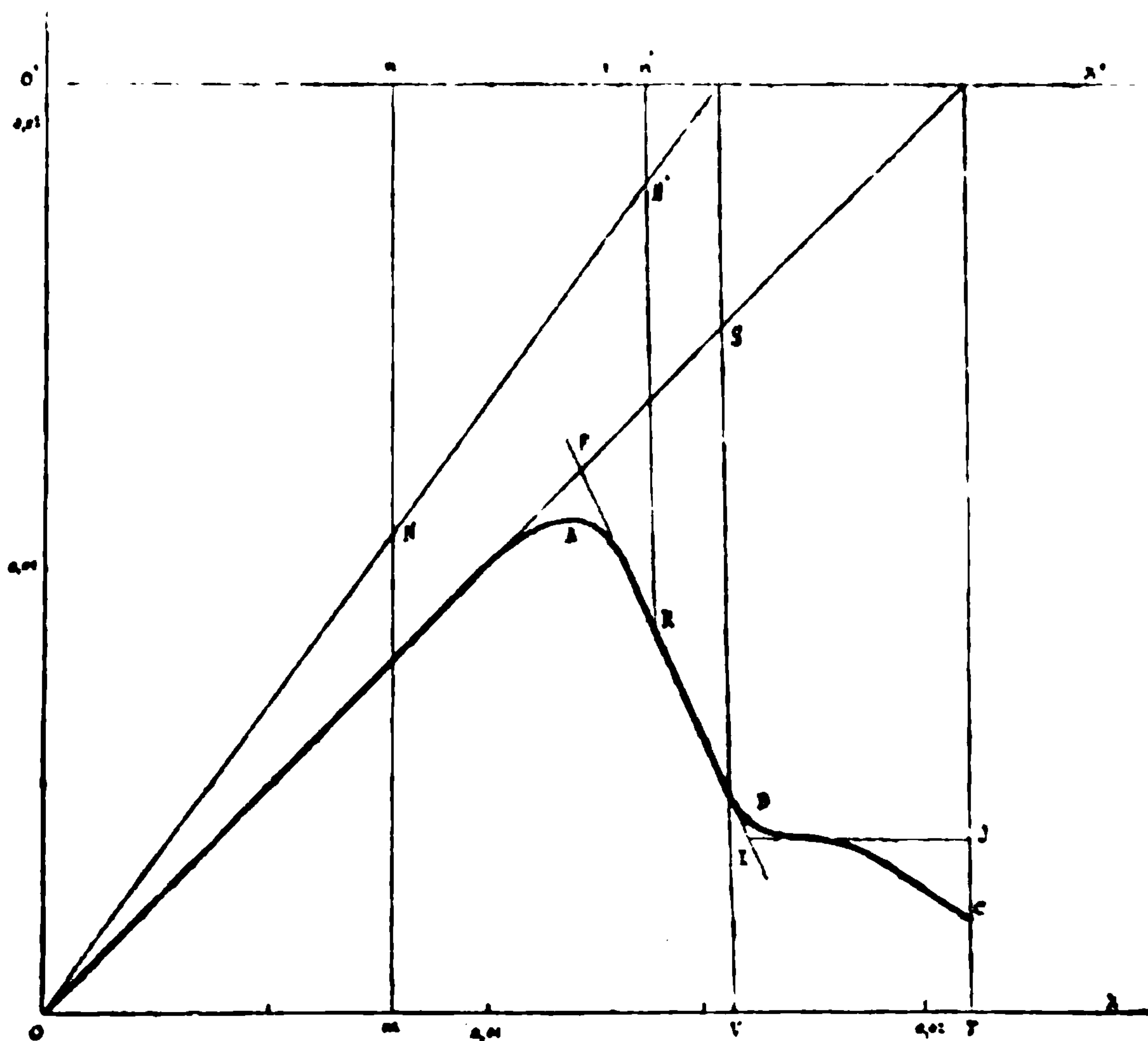
Masse de $CuCl^2$ mise dans chaque tube : $0^{mol},0182$.

Masse de CuO	Masse de $CuCl^2$ trouvée
mol.	mol.
0,01	0,0141
0,02	0,0129
0,03	0,0096
0,04	0,0066
0,05	0,0032
0,06	0,0001

Ces nombres mettent parfaitement en évidence la combinaison de 3 mol. de CuO et de une mol. de $CuCl^2$.

Solubilité de $HgCl^2$ dans les solutions aqueuses de $CuCl^2$. — Si nous rapportons les résultats à 20 cc. nous trouvons :

Quantité de $CuCl^2$ en mol.	Quantité de $HgCl^2$ dissoute
0	0,0040
0,00036	0,0014
0,00091	0,0067
0,00182	0,0074
0,00910	0,0194
0,01820	0,0376



A l'aide de ces nombres on peut tracer la ligne de solubilité du sublimé pour le diagramme (*fig.* 1). On a, en effet, la teneur du liquide en $CuCl^2$, soit N'n', d'où le point R, le lieu des points R est une ligne presque droite qui pratiquement coïncide avec la partie AB du diagramme expérimental.

L'examen au microscope de la poudre qui demeure au fond des tubes prouve encore que pour tous les tubes qui correspondent à la portion OA cette poudre d'un vert pâle est formée uniquement d'oxychlorure. Pour ceux qui se rapportent à la partie AB l'oxychlorure est associé à un corps blanc qui n'est autre que le sublimé cristallisé.

D'après ces résultats l'action de HgO sur le chlorure culvrique



$$3HgO + 4CuCl^2 = 3HgCl^2 + 3CuO\text{-}CuCl^2$$

est totale, que le sublimé formé puisse ou non se dissoudre. Si la quantité de chlorure cuivrique devient insuffisante, et c'est le cas des tubes pour lesquels la masse de HgO est comprise entre V et T, il apparaît de l'oxyde de cuivre qui n'agit pas sur le sublimé, la partie solide comprend dans ces cas : du sublimé solide, de l'oxychlorure de cuivre et de l'oxyde de cuivre. Le tube relatif au point T du diagramme ne contient comme solides que CuO et $HgCl^2$ en quantités égales et dans le cas étudié 0,0209 mol. Sur les 0,0209 mol. de $HgCl^2$, 0,001 mol. sont en solution et 0,0169 mol. forment des cristaux.

Le diagramme théorique comprendrait donc les droites OF, FI, IJ. On voit que celui que l'on déduit des expériences n'en diffère pas sensiblement. Le point anguleux F n'existe pas, nous avons vérifié minutieusement que les deux droites OF et FI sont raccordées par une portion de courbe.

Si les masses de HgO dépassent 0,0209 mol. on n'a plus à considérer que la formation des oxychlorures de mercure en question que nous avons étudiée en détails. (Sur la formation directe des oxychlorures de mercure, *C. R.*, t. **180**, p. 143, 1925.)

N° 60. — Action de l'ammoniaque concentrée sur le composé $HgCl^2.2NH^3$. — Formation du chlorure de monomercurammonium HgH^2NCl et du chlorure de dimercurammonium hydraté $Hg^2NCl.H^2O$ par M. Maurice FRANÇOIS.

(21.3.1930.)

Dans un article précédent, j'ai montré que le composé $HgBr^2.2NH^3$ donnait naissance successivement au bromure de monomercurammonium HgH^2NBr et au bromure de dimercurammonium Hg^2NBr, quand on le traite par l'ammoniaque concentrée et que ces transformations se produisaient suivant des réactions limitées et réversibles (1).

(1) *Bull. Soc. chim.*, (4), t. 47, p. 165. Par suite d'une maladresse de ma part, le titre de mon précédent article a été mal énoncé. Il devait être : Action de l'ammoniaque concentrée sur le composé $HgBr^2.2HN^3$. Formation du bromure de monomercurammonium HgH^2NBr et du bromure de dimercurammonium Hg^2NBr.

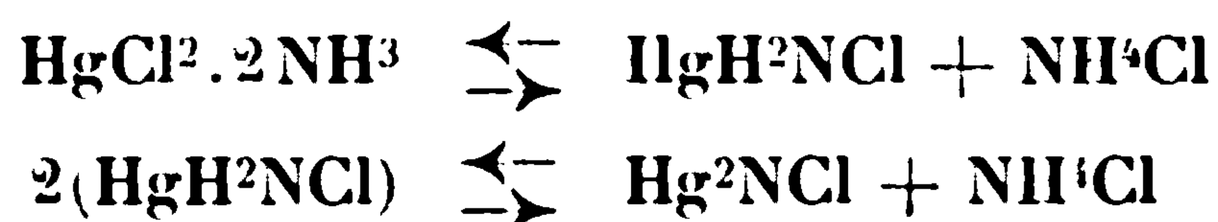
Par la force des choses, j'ai été conduit à faire la même étude sur les chlorures. Cette étude était d'autant plus nécessaire que l'histoire des chlorures de mercurammonium est plus embrouillée encore que celle des iodures et des bromures.

J'ai donc étudié méthodiquement l'action de l'ammoniaque concentrée sur le composé d'addition $HgCl^2.2NH^3$.

La théorie à prévoir, les conditions des expériences, les méthodes d'analyses ayant été données longuement dans l'article sur les bromures et étant en tout applicables aux chlorures, il nous est permis de ne pas nous y attarder.

Le composé $HgCl^2.2NH^3$ sur lequel nous avons opéré avait été préparé par action du gaz ammoniac sur le chlorure mercurique sec. Une expérience semblable à celle que nous avons rapportée pour les bromures a établi que la transformation du composé d'addition $HgCl^2.2NH^3$ se fait en deux temps : le composé d'addition se transformant d'abord en chlorure de monomercurammonium HgH^2NCl sous l'action de faibles volumes d'ammoniaque, puis, celui-ci passant sous l'action de plus grands volumes d'ammoniaque à l'état de chlorure de dimercurammonium hydraté $Hg^2NCl.H^2O$.

Les équations exprimant ces réactions sont :



$$HgCl^2.2NH^3 \rightleftarrows HgH^2NCl + NH^4Cl$$

$$2(HgH^2NCl) \rightleftarrows Hg^2NCl + NH^4Cl$$

Quand l'action est brutale, on n'observe que la réaction globale.



$$2(HgCl^2.2NH^3) \rightleftarrows Hg^2NCl + 3NH^4Cl$$

On n'a pas ici pour se guider la coloration jaune du composé Hg^2NBr, fort utile en vérité, puisqu'elle permet de constater le moment précis où le composé apparaît dans les dépôts ou disparaît; mais on a un moyen d'investigation sensiblement équivalent dans l'examen microscopique de ces dépôts. Le chlorure de dimercurammonium formé dans les conditions de lenteur que nécessite l'établissement de l'état d'équilibre est cristallisé en octaèdres réguliers très réfringents, ayant une tendance à adhérer aux parois des flacons et aussi à prendre une légère teinte verdâtre. Ces cristaux sont très caractéristiques.

On trouve en plus un guide précieux dans les résultats déjà obtenus au cours de l'étude des composés $HgI^2.2NH^3$ et $HgBr^2.2NH^3$.

Réaction limitée. — Technique suivie et résultats.

La technique a consisté, comme pour le cas de la décomposition du composé $HgBr^2.2NH^3$, à faire agir dans une série de flacons, à la température de 20°, des volumes croissants d'ammoniaque pure $D = 0.922$) sur une quantité fixe du composé $HgCl^2.2NH^3$, quantité qui était de 100 grammes.

Les volumes d'ammoniaque ont varié de 200 centimètres cubes à 30 litres.

On a réellement employé ces quantités pour les cinq premiers flacons; pour les suivants, tout en respectant scrupuleusement les proportions, les quantités respectives de $HgCl^2.2NH^3$ et de l'ammoniaque ont été réduites.

Toutefois les résultats ont été rapportés à 100 grammes de $HgCl^2.2NH^3$.

Après un mois de contact et agitation fréquente, on a filtré tout ou portion des liquides et on y a dosé le mercure et le chlore, puis rapporté les chiffres à un litre, opérant les dosages sur 20 centimètres cubes pour les cinq premiers flacons, sur 200 centimètres cubes pour les suivants.

Le tableau ci-après donne les résultats.

Action de l'ammoniaque concentrée (D = 0,922) sur le composé $HgCl^2.2NH^3$. — Température 20°).

Numéro d'ordre des flacons	$HgCl^2.2NH^3$ mis en œuvre (en gr.)	Ammoniaque en litres	Mercure trouvé par litre (en gr.)	Chlore trouvé par litre (en gr.)	Examen microscopique des dépôts
1	100	0,200	12,720	15,850	Pas
2	100	0,400	12,715	15,842	d'octaèdres
3	100	0,600	12,706	15,837	—
4	100	0,800	12,705	15,840	—
5	100	1	11,525	13,523	
6	100	2	5,930	6,131	—
7	100	3	4,880	4,847	
8	100	4	3,570	3,660	—
9	100	5	3,540	2,967	—
10	100	6	3,190	2,522	—
11	100	7	2,940	2,205	—
12	100	8	2,710	1,973	—
13	100	9	2,520	1,783	—
14	100	10	2,196	1,462	Présence
15	100	11	2,194	1,467	d'octaèdres
16	100	12	2,189	1,454	—
17	100	13	2,191	1,452	—
18	100	14	2,187	1,451	—
19	100	15	2,185	1,449	—
20	100	16	1,920	1,282	—
21	100	18	1,750	1,156	—
22	100	20	1,335	1,018	—
23	100	25	1,130	0,803	—
24	100	30	1,120	0,667	—

On voit par l'examen des chiffres du tableau que la composition du liquide surnageant le dépôt est restée constante deux fois (chiffres soulignés); une première fois pendant que le composé $HgCl^2.2NH^3$ se transformait en chlorure de monomercurammonium HgH^2NCl; une seconde fois pendant que le chlorure de monomercurium se transformait en chlorure de dimercurammonium $Hg^2NCl.H^2O$.

Cette constance de composition correspond bien à l'existence dans les liquides d'une quantité fixe de bromure d'ammonium dissous par litre pendant la période où il y a encore de la matière à décomposer; dans les autres périodes, on observe, comme le montrent le tableau et la courbe, une dilution régulière des élément dissous.

Pour la première période de composition constante, si le liquide avait subi une simple dilution, la teneur en chlore total aurait passé de 15gr,25 par litre à 3gr,25 pendant que le volume de l'ammoniaque passait de 200 cc. à 800 cc., c'est-à-dire d'un volume à quatre volumes. Pour la seconde période de composition constante, s'il s'était produit une simple dilution, le chlore total serait passé de 1gr,462 par litre à 0gr,974 pendant que le volume du liquide passait de 10 litres à 15 litres, c'est-à-dire d'un volume à un volume et demi.

Il y a lieu de noter, ce qui est important et conforme à la théorie, que l'analyse des dépôts des flacons 6 à 12 a montré qu'ils répondent à la formule HgH^2NCl, et que le dépôt des flacons 20 à 24 répondait à la formule $Hg^2NCl.H^2O$, tandis que les dépôts des flacons 1 à 5 et 14 à 10 qui correspondent aux états d'équilibre ne répondent qu'à des mélanges.

On peut représenter ces résultats par une courbe dont l'échelle croît en progression géométrique, sur laquelle les compositions constantes s'inscrivent en une ligne horizontale, tandis que les simples dilutions s'inscrivent en une ligne droite également inclinée sur les deux axes. Mais, cette courbe ayant exactement l'allure de celle qui a été donnée pour représenter la décomposition de $HgBr^2.2NH^3$, il ne nous semble pas intéressant de la donner ici.

Pour dégager des données précédentes la teneur en chlorure d'ammonium libre par litre qui limite la décomposition, nous admettons que pendant la première action limitée, le mercure dissous existe à l'état de $HgCl^2.2NH^3$ qui trouve dans la liqueur une quantité de chlorure d'ammonium suffisante pour empêcher sa décomposition et que pendant la seconde action limitée le mercure dissous est à l'état de HgH^2NCl, alors protégé contre toute décomposition par la teneur des liquides en chlorure d'ammonium.

On peut alors calculer la quantité de chlore que le mercure dissous dosé prend, pour passer à l'état de $HgCl^2.2NH^3$ dans le premier cas; on déduit ce chlore du chlore total et on transforme par calcul le chlore restant en chlorure d'ammonium. On fait de même pour la seconde action limitée eu supposant le mercure à l'état de HgH^2NCl.

On trouve ainsi que pendant la transformation de $HgCl^2.2NH^3$ en HgH^2NCl, le liquide en équilibre contient $17^{gr},07$ de chlorure d'ammonium libre par litre et que pendant la transformation de HgH^2NCl en $Hg^2NCl.H^2O$, il en contient seulement $1^{gr},61$.

Ce sont ces quantités de bromure d'ammonium qui limitent la réaction.

Étude de la réversibilité.

L'étude des actions inverses a pour avantage de confirmer les faits observés dans les expériences de décomposition et de constituer une vérification des chiffres obtenus pour les limites d'équilibre, dans le cas présent pour la quantité de chlorure d'ammonium libre par litre qui limite la réaction. Elle fait tomber, par là, les critiques que l'on pourrait opposer au mode de calcul employé pour déterminer ces quantités.

J'ai exécuté les expériences avec le plus grand soin.

1re *Action inverse. — Passage inverse de HgH^2NCl à $HgCl^2.2NH^3$.*

J'ai opéré en deux proportions dans deux flacons différents qui avaient, au point de départ, la composition suivante :

Flacon I.	Chlorure de monomercurammonium............	10 gr.
	Ammoniaque concentrée à 25 gr. NH^4Cl par litre..	50 cc.
Flacon II.	Chlorure de monomercurammonium............	10 gr.
	Ammoniaque concentrée à 30 gr. NH^4Cl par litre..	50 cc.

Après quarante jours de contact et agitation fréquente, les liquides ont été filtrés, on y a dosé le mercure et le chlore et rapporté les résultats au litre.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Mercure trouvé par litre	Chlore trouvé par litre
	gr	gr
Flacon I............	12,742	15,870
Flacon II...........	12,753	15,883

Ces chiffres sont du même ordre que ceux qui ont été trouvés au cours de l'étude de la décomposition de $HgCl^2.2NH^3$.

Si on calcule d'après ces chiffres, la quantité de chlorure d'ammonium libre par litre, en admettant que le mercure dissous est à l'état de composé d'addition $HgCl^2.2NH^3$, on trouve qu'au moment où l'équilibre est atteint dans cette action inverse, le litre d'ammoniaque contient $17^{gr},100$ et $17^{gr},113$ de chlorure d'ammonium, chiffre identique à celui qui caractérisait la décomposition.

Ainsi, les deux solutions ammoniacales de chlorure d'ammonium ont attaqué le chlorure de monomercurammonium en le ramenant à l'état de $HgCl^2.2NH^3$ et leur titre en chlorure d'ammonium a baissé de 25 gr. et 30 gr. à 17 gr.

2° Action inverse. — Passage inverse de Hg^2NCl à HgH^2NCl.

L'expérience a été pratiquée sur deux flacons en employant 5 gr. et 10 gr. de chlorure d'ammonium par litre.

Flacon III. Chlorure de dimercurammonium .... 50 gr.
Ammoniaque concent. à 5 gr. NH^4Cl par litre.. 250 cc.

Flacon IV. Chlorure de dimercurammonium .... 50 gr.
Ammoniaque concent. à 10 gr. NH^4Cl par litre. 250 cc.

Après quarante jours de contact à la température de 20° et agitation fréquente, les liquides sont filtrés et analysés.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Mercure trouvé par litre	Chlore trouvé par litre
	gr	gr
Flacon III	2,162	1,485
Flacon IV	2,164	1,495

Chiffres tout à fait analogues à ceux qui ont été obtenus dans l'étude de la décomposition limite.

Si on calcule d'après ces chiffres la quantité de chlorure d'ammonium libre par litre, en admettant que le mercure dissous est à l'état de chlorure de monomercurammonium, on trouve qu'au moment où l'équilibre est atteint dans cette action inverse, le litre d'ammoniaque contient 1gr,674 et 1gr,660 de chlorure d'ammonium libre, chiffre identique à celui qui caractérisait la décomposition.

Ainsi, les deux solutions ammoniacales de chlorure d'ammonium ont attaqué le chlorure de dimercurammonium et leur titre en chlorure d'ammonium s'est abaissé de 5 gr. et 10 gr. à 1gr,66 par litre.

Conclusions d'ordre général.

Je résumerai brièvement les résultats qui découlent des quatre publications parues au *Bulletin de la Société chimique*.

Mon but était de rechercher si les bromures et chlorures de mercurammonium étaient comparables par leurs modes de formation aux iodures de mercurammonium. Il est maintenant possible de répondre à cette question :

1° Le bromure mercurique et le chlorure mercurique secs absorbent à froid le gaz ammoniac. L'absorption s'arrête lorsque le produit formé répond aux formules : $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$

Du fait de ce mode de formation, les composés $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$ se révèlent être des combinaisons moléculaires.

2° Si l'on étudie l'action de la chaleur sur les composés $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$ ainsi formés et par les méthodes usitées dans les études de dissociation, on constate qu'ils se décomposent en bromure ou chlorure mercurique et gaz ammoniac. La tension de dissociation, faible à la température ordinaire atteint 760 mm. de mercure à 186° pour le composé $HgBr^2.2NH^3$ et à 239° pour $HgCl^2.2NH^3$.

C'est une seconde preuve que ces composés sont des combinaisons moléculaires d'un sel mercurique et de gaz ammoniac.

L'étude de la dissociation ne confirme ni infirme l'existence des composés du type $3HgBr^2.4NH^3$ ou $3HgCl^2.4NH^3$.

Pratiquement, il existe une grande différence entre les composés $HgBr^2.2NH^3$ ou $HgCl^2.2NH^3$ et le composé $HgI^2.2NH^3$. Ce dernier a, à la température ordinaire, une tension de dissociation suffisante pour qu'on ne puisse le laisser à l'air libre, même quelques minutes, sans qu'il se transforme en iodure mercurique rouge en perdant son gaz ammoniac. Les dérivés $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$ ont à froid une tension de dissociation assez faible pour pouvoir être manipulés sans transformation.

En un mot, à froid, leur caractère de combinaison moléculaire n'est pas apparent.

3° Le bromure mercurique et le chlorure mercurique se transformant instantanément dans les deux composés $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$ par l'ammoniaque en solution, il est permis d'admettre comme je l'ai fait pour les iodures, que ce sont ces composés et non pas le bromure mercurique et le chlorure mercurique qui sont les générateurs des dérivés ammoniés proprement dits, leur formation intermédiaire étant inévitable.

4° Le composé $HgBr^2.2NH^3$ mis en contact avec une solution concentrée d'ammoniaque ($D = 0.922$) se transforme d'abord en bromure monomercurammonium blanc HgH^2NBr; celui-ci se transforme à son tour en bromure de dimercurammonium jaune Hg^2NBr; quand on fait croître le volume de l'ammoniaque.

Ces transformations sont accompagnées d'une production de bromure d'ammonium qui s'accumule dans les liquides jusqu'à arrêter la transformation.

Ces transformations sont donc limitées; elles sont aussi réversibles.

5° Dans la série des chlorures, le composé $HgCl^2.2NH^3$ se comporte vis-à-vis de l'ammoniaque concentrée comme le fait le composé $HgBr^2.2NH^3$. On n'observe pas de différence méritant d'être retenue. Il se produit successivement le chlorure de monomercurammonium HgH^2NCl et le chlorure de dimercurammonium $Hg^2NCl.H^2O$.

6° Cette étude, donnant une théorie de la formation des dérivés ammoniés bromés et chlorés, doit conduire à des modes de préparations rationnels de ces composés. Je me propose de terminer par là ces publications.

N° 61. — La formation de l'alcool allylique au moyen d'esters formiques du glycérol; par MM. Raymond DELABY et Pierre A. DUBOIS.

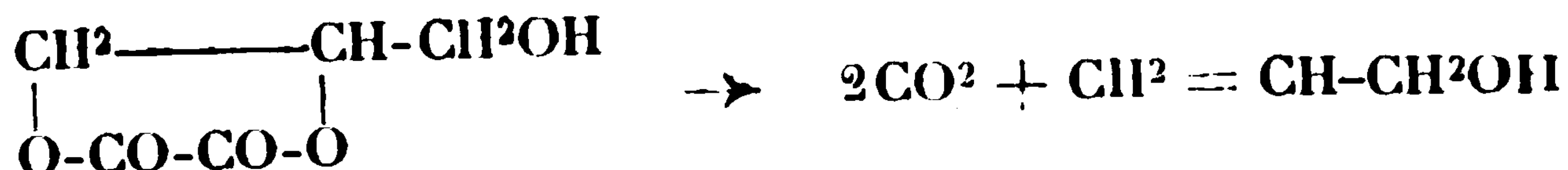
(28.2.1930.)

Il y a une quinzaine d'années, on admettait le mécanisme suivant de formation de l'alcool allylique à partir du glycérol et de l'acide oxalique : décomposition d'une monoxaline en monoformine avec perte de CO^2, et de celle-ci en alcool allylique, CO^2 et H^2O; simultanément, déplacement de l'acide formique de la mono-

formine par l'acide oxalique, dont le coefficient d'ionisation est plus élevé, et estérification partielle de l'alcool. On obtient en effet finalement de l'alcool allylique et du formiate d'allyle.

Divers auteurs (1) se sont donc préoccupés de substituer l'acide formique à l'acide oxalique dans cette préparation et ils ont toujours envisagé la formation intermédiaire d'une monoformine.

Mais en 1914, Chattaway (2) réussit à élucider, avec toute la précision désirable, le processus de l'action de l'*acide oxalique* sur le glycérol. Nous nous bornerons à indiquer la réaction principale : il se fait une dioxaline neutre que la chaleur décompose en alcool allylique et CO^2 :



D'autre part, dans l'action de l'*acide formique* sur le glycérol nos premières expériences nous ont montré tout de suite que l'estérification dépassait notablement le stade monoformine, et c'est ce qui nous a incités à entreprendre l'étude du mécanisme de cette réaction, tout différent d'ailleurs de celui indiqué par Chattaway dans le procédé à l'acide oxalique.

En effet, pour mettre en évidence la présence de dioxaline neutre dans le mélange après la première élimination de CO^2, Chattaway fait réagir l'ammoniaque ou l'aniline et obtient de l'oxamide ou de l'oxanilide; et la quantité d'oxamide produite correspond toujours, dans la limite des erreurs d'expérience, à la quantité d'alcool allylique formée. Dans le procédé à l'acide formique, on pouvait penser à la formation intermédiaire d'une diformine, perdant une molécule d'hydrogène et se transformant en dioxaline neutre; celle-ci se serait alors décomposée suivant la réaction exposée précédemment. Mais l'estérification par l'acide formique n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux, et l'action de l'aniline sur le mélange réactionnel nous a donné de la formanilide, à l'exclusion d'oxanilide. C'est donc bien la décomposition des formines qu'il faut envisager dans cette réaction.

Dans ce but, nous avons isolé d'une part, une monoformine et une diformine du produit de l'estérification du glycérol par l'acide formique (on les nommera formines d'estérification dans la suite).

(1) A. Koehler, *Bull.*, 1913 (4), t. 13, p. 1104. — A. Hoff, *Oversigt. kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.*, 1915, p. 199, d'après *Chem. Abstracts*, 1916, t. 10, p. 1035. — O. Kamm et C. S. Marvel, *Organic syntheses*, t. 1, p. 15. On trouvera dans la thèse de Doctorat en pharmacie de Pierre A. Dubois (Paris n° 3, 1929), l'histoire complète de la préparation de l'alcool allylique, depuis sa première synthèse en 1857, la bibliographie correspondante, celle relative aux matières premières des diverses préparations, des observations sur les procédés antérieurement décrits et maints détails expérimentaux, notamment sur des halohydrines du glycérol, qui auraient considérablement augmenté le texte du présent mémoire.

(2) F. D. Chattaway, *Chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 152 et 1915, t. 107, p. 407.

nous avons préparé d'autre part, des formines du glycérol par l'action du formiate de sodium sur des halohydrines de ce triol. Nous avons ensuite étudié la pyrolyse de chacun de ces composés. Les conclusions de cette étude nous ont permis de préparer l'alcool allylique au moyen de l'acide formique et du glycérol avec un rendement notablement supérieur à ceux indiqués dans les procédés utilisant l'acide formique et décrits jusqu'ici.

I. *Formines d'estérification.*

Koehler a indiqué les proportions suivantes comme les meilleures pour l'obtention de l'alcool allylique : 100 grammes de glycérol à 30°B pour 80 gr. d'acide formique à 88 0/0.

Avec de l'acide à 87,6 0/0 et au bain-marie, nous avons atteint la limite d'estérification au bout de deux heures :

	En mgr. KOH	
	Indice d'acidité	Indice de saponification
Après 1 heure	297,9	203,6
— 2 —	294,3	207,1
— 3 —	293,9	207,8

A la température du laboratoire, la même limite est atteinte au bout de 5 à 6 jours.

L'estérification, à froid comme à chaud, n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux. Le produit obtenu est miscible à l'eau en toutes proportions; il est hydrolysé presque instantanément, de sorte que le titrage de l'acidité est impossible en solution aqueuse : il faut opérer en solution alcoolique et le plus rapidement possible. Dilué au cinquième avec de l'eau et agité immédiatement avec de l'éther, le mélange provenant de l'estérification, ne cède rien à ce dissolvant, même si l'on sature ensuite par du chlorure de sodium la solution.

Un seul tour de fractionnement donne des produits légèrement acides, dont les proportions d'acide combiné sont, pour les fractions de cœur, supérieures à celle qu'exige théoriquement une monoformine :

		Acide formique 0/0	
Eb. sous 15 mm	Fractionnement de 185 gr. du mélange en gr.	libre	combiné
20-150°	55	(Ac. formique récup.)	
150-155	3	»	»
155-160	47	0,9	43,2
160-165	21	0,5	40,4
165-168	22	0,6	32,9
> 168	31	0,4	11,1

Les chiffres théoriques d'acide formique combiné 0/0 sont respectivement 38,3 (monoformine), 62,1 (diformine) et 78,4 (triformine).

Voici les résultats d'un fractionnement répété qui nous a permis d'isoler deux fractions neutres à l'hélianthine et correspondant à

la composition d'une mono- et d'une di-formine. Dans une première rectification de 174 gr. de mélange amené à la limite d'estérification, on isole, sous 12 mm., après élimination de l'acide libre, 73 gr. de 149 à 159°, 24 gr. de 160 à 171° et 7 gr. de 171 à 174°.

La fraction de tête, après chauffage au bain d'huile à 140-150° d'environ deux heures pour éliminer les dernières traces d'acide libre, est soumise à un nouveau fractionnement sous 9 mm.; les produits recueillis sont neutres à l'hélianthine en solution alcoolique, même à l'ébullition :

Eb. sous 9 mm.	Poids recueilli en gr.	Acide formique combiné 0/0
I. $<$ 147°	5,5	»
II. 147-150	12	50
III. 150-153	15	48,7
IV. 153-156	7,5	41,1
$>$ 156	29	»

A ce résidu, ou ajoute les 24 gr. isolés dans la première séparation, on maintient une heure à 140-150° comme précédemment et on continue le fractionnement; les fractions recueillies sont également neutres à l'hélianthine :

Eb. sous 10 mm.	Poids recueilli en gr.	Acide formique combiné 0/0
V. 154-157°	7	38,1
VI. 157-160	11	32,8
VII. 160-163	5	26,7
VIII. 163-166	4	17,6
IX. 166-169	4	8,9

La fraction V, peu abondante, a la composition d'une monoformine; les fractions II, III et IV ont une composition intermédiaire entre celle d'une mono- et celle d'une diformine; enfin, les fractions VI à IX contiennent des proportions croissantes de glycérol non estérifié.

La *monoformine d'estérification* $C^3H^5(OH)^2(OCOH)$, $Eb_{10} = 154$-157°, présente les constantes suivantes : $D_0^0 = 1,305$; $D_0^{12,5} = 1,293$; $n_D^{12,5} = 1,4614$; R. M. trouvée, 25,47; calculée (Roth et Eisenlohr), 25,26 (Lorentz et Brühl), 25,42. Cette monofonmine ne semble pas être un mélange équimoléculaire de diformine et de glycérol, car en rectifiant à nouveau les fractions voisines IV et VI avec rentrée capillaire de CO^2 pour éviter toute décomposition, on obtient, au second tour, et au voisinage du point d'ébullition indiqué ci-dessus, des produits titrant 42,6, 39,9 et 37,9 0/0 en acide formique combiné.

La *diformine d'estérification* $C^3H^5(OH)(OCOH)^2$ se sépare des fractions de tête II et III, après plusieurs fractionnements dans le vide, avec rentrée capillaire de CO^2. La fraction 148-149° sous 15 mm. donne à l'analyse 62 et 61,6 0/0 d'acide formique combiné (théorie : 62.1). On a déterminé : $D_0^0 = 1,321$; $n_D^{23,4} = 1,4491$. R. M. trouvée 30,56; calculée (Roth et Eisenlohr) 30,12, (Lorentz et Brühl) 30,37.

II. *Formines obtenues à partir des halohydrines.*

L'action du formiate de sodium anhydre a été faite sur la monochlorhydrine-1, sur la dichlorhydrine-1.3 et sur la dibromhydrine-1.2 du glycérol. Dans le premier cas, nous n'avons pu obtenir qu'un produit contenant 87 0/0 de monoformine ; dans chacun des deux autres, nous avons isolé un ester répondant à la composition d'une diformine (3).

Action du formiate de sodium sur la monochlorhydrine-1. — Van Romburgh (4) a indiqué qu'en chauffant pendant un certain temps ces deux composés à 160° et en reprenant la masse réactionnelle par l'alcool, il a obtenu, après élimination du solvant, un résidu, qui, distillé à la pression ordinaire, donne probablemeut du formiate d'éthyle entre 50 et 70° ; au-dessus de 170°, de l'oxyde de carbone et un liquide, distillant ensuite en dessous de 100° (probablement alcool allylique).

En reprenant cette expérience (chauffage de 17 heures à 150-160°) nous avons essoré le produit de la réaction ; le liquide verdâtre, très visqueux, obtenu, qui ne cède presque rien à l'éther anhydre, a été soumis à la distillation dans le vide. Au cours de l'opération, la masse s'est boursouflée, il s'est produit un violent dégagement gazeux et aucun produit liquide n'a pu être condensé : le résidu était du glycérol.

Devant cet échec de séparation de l'ester formique par distillation fractionnée, nous avons essayé de l'isoler en le débarrassant des produits accessoires de la réaction au moyen de solvants appropriés : le glycérol n'a pu être complètement éliminé et nous avons obtenu un produit titrant au plus 87 0/0 en monoformine.

Expériences. — La monochlorhydrine-i a été préparée à partir de la dichlorhydrine-1.3- par l'intermédiaire de l'épichlorhydrine (5).

(3) Il n'est pas possible d'affirmer que les formines obtenues par cette voie ont la même structure que les halohydrines ayant servi à les préparer, ainsi que nous l'avions supposé tout d'abord (*C. R.*, 1928, t. **187**, p. 769). Il nous a été objecté que les acétates et les benzoates alcalins réagissant sur des chlorhydrines de glycols ont donné lieu, le plus souvent, à des isomérisations (cf. E. Fourneau et Mme Ramart-Lucas, *Bull.*, 1920 [4], t. **27**, p. 550). Seule, la méthode de E. Fischer et de ses collaborateurs, au moyen de l'acétoneglycérol conduit à des esters de constitution bien déterminée ; mais le chlorure d'acide nécessaire à l'estérification fait ici défaut. Cependant, on obtiendrait peut-être la monoformine de l'acétoneglycérol, soit par l'action de l'anhydride acétoformique sur l'acétoneglycérol, soit par celle du formiate de sodium sur la chlorhydrine de l'acétoneglycérol ; mais l'hydrolyse de la combinaison cétonique en milieu acide risque de se poursuivre sur la monoformine du glycérol, celle-ci étant presque instantanément hydrolysée en solution aqueuse. Quoi qu'il en soit, notre première hypothèse ne pourra être infirmée ou confirmée que par de nouvelles synthèses des formines, dans lesquelles toute transposition des groupes acyles est impossible.

(4) P. Van Romburgh, *R. tr. ch. P.-B.*, 1882, t. 1, p. 186.

(5) E. Fourneau et I. Ribas Y. Marquès, *Bull.* 1926 [4], t. **39**, p. 699.

La première transformation a été effectuée avec 92,5 0/0 du rendement théorique en employant une solution très concentrée de soude (240 gr. de soude à l'alcool dissous au bain-marie dans 260 gr. d'eau distillée, ceci pour une molécule-gramme de dichlorhydrine, et en évitant toute élévation de température). L'hydratation de l'épichlorhydrine par l'acide sulfurique dilué a été réalisée avec 80 0/0 de rendement en monochlorhydrine pure, $Eb_{17} = 118°,5-119°,5$.

A. On chauffe pendant 17 heures à 150-160°, en agitant mécaniquement, 110gr,5 de monochlorhydrine-1 et 68 gr. de formiate de sodium anhydre. La masse brunit légèrement, on ne remarque aucun dégagement gazeux et, à la fin de l'opération, on ne perçoit pas l'odeur de l'alcool allylique. Par essorage, on sépare 103 gr. d'un liquide jaune verdâtre épais. Ayant vérifié ultérieurement l'insolubilité de la monoformine dans l'éther, on épuise 5 ou 6 fois au moyen de ce solvant pour enlever le plus possible de monochlorhydrine restée inchangée. Le produit, débarrassé de l'éther par chauffage au bain-marie dans le vide, se décompose à la distillation vers 160-170° sous 10 mm., sans qu'on ait pu recueillir de liquide dans le collecteur refroidi par de la glace.

Nous avons constaté que ce produit brut chauffé à 200°, à la pression ordinaire, se décompose en oxyde de carbone et glycérol : l'indice de saponification du résidu était nul.

Nous avons déterminé, sur une autre fraction, la composition de ce produit brut, en faisant un dosage de chlore et un indice de saponification : il est constitué par 72 0/0 de monoformine, 19 0/0 de glycérol et 9 0/0 de monochlorhydrine.

B. En utilisant l'acétone et l'éther pour purifier le produit brnt de la réaction, on peut arriver à l'obtenir exempt de monochlorhydrine et renfermant 87 0/0 de monoformine et 13 0/0 de glycérol.

On chauffe de la même façon que précédemment 110 gr. 5 de monochlorhydrine et 75 gr. de formiate de sodium anhydre tamisé, soit un excès de 10 0/0 sur la proportion théorique de ce dernier. On essore et lave à fond à l'acétone anhydre. Il reste 67 gr. de sel sur l'essoreuse ; en dosant le chlore dans le sel essoré (0gr,907 de ClNa par gramme de sel) et en tenant compte de l'excès de formiate introduit, on se rend compte que la réaction a été presque intégrale.

Pour séparer du glycérol dans le liquide essoré, on ajoute à celui-ci l'acétone de lavage du sel et une nouvelle quantité d'acétone anhydre ; le liquide se trouble et, après décantation, on recueille 10 à 15 gr. de glycérol. On filtre, sèche sur sulfate de sodium, élimine l'acétone au bain-marie à la pression ordinaire, puis dans le vide.

Le résidu est alors épuisé par l'éther anhydre pour séparer la monochlorhydrine. Finalement, on obtient 86 gr. de produit absolument exempt de chlore, mais contenant encore 13 0/0 de glycérol. (Indice de saponification : 406 ; théorique pour une monoformine : 466).

Ce produit à 87 0/0 de monoformine, plus pur que celui de l'expé-

riencc précédente, se décompose à la distillation dans le vide sous 14 mm. et même sous 4 mm. (6).

Action du formiate de sodium sur la dichlorhydrine-1.3. —

Cette dichlorhydrine fut obtenue par rectification du produit commercial, d'abord à la pression ordinaire, pour en séparer la dichlorhydrine-1.2 (9 à 10 0/0 du produit) la monochlorhydrine et le glycérol (traces de chacun d'eux), puis dans le vide, pour séparer les produits de décomposition formés dans la première opération. L'halohydrine utilisée distillait entre 71 et 72° sous 14mm,5.

Van Romburgh (*loc. cit.*) a déjà ébauché l'étude de cette réaction; tandis qu'à 100°, après 100 heures, on retrouve les constituants inchangés, à 180° pendant 7 heures, il y a dégagement de CO^2 et d'un autre gaz à odeur allylique, brûlant avec une flamme verte et qui serait peut-être du chlorure d'allyle.

Nous avons repris cet essai en ne dépassant pas 160°, et nous avons réussi à extraire une diformine du produit de la réaction, mais avec un rendement médiocre, sans doute par suite de la formation de chloroformines plus volatiles.

Expérience. — On chauffe progressivement au bain d'huile à 150-160°, 129 gr. de dichlorhydrine-1.3 et 136 gr. de formiate de sodium anhydre finement pulvérisé. Il faut disposer d'un moyen puissant d'agitation (par exemple fourches en fer émaillé dont les dents s'intercalent) car la masse devient très épaisse à la fin de l'opération. Au début d'ailleurs, elle se boursoufle et brunit. Après 20 heures de chauffage, on laisse refroidir, essore et lave à l'éther anhydre. Ce solvant sert ensuite à épuiser la partie liquide provenant de l'essorage; après un grand nombre d'épuisements et élimination de l'éther, il reste 60 gr. de résidu, que l'on fractionne dans le vide : sous 18 mm., 21 gr. passent de 143 à 150°, 36 gr. de 150 à 160° et l'on note une certaine décomposition. La première fraction redistillée, passe en majeure partie à 135° sous 12 mm., elle semble être constituée par une chloroformine $C^3H^5(OH)(OCOH)Cl$. De la seconde fraction, on isole, par un fractionnement serré, 10 gr. d'une diformine, entre 144 et 146° sous 11 à 12 mm. Indice de saponification; trouvé : 753 et 756; calculé 756. $D_0^0 = 1{,}322$; $D_0^{18,3} = 1{,}305$; $n_D^{18.3} = 1{,}4486$; R. M. trouvée, 30,40; calculée d'après Roth et Eisenlohr; 30,12 et d'après Lorentz et Brühl, 30,37. Cette diformine est un liquide visqueux comme le glycérol, incolore, très réfringent, très hygroscopique et miscible à l'eau en toutes proportious. Sa

(6) L'action du formiate de sodium sur la monochlorhydrine-2 n'a pas été étudiée, aucune méthode commode ne permettant d'obtenir cette halohydrine. La fixation de ClOH sur l'alcool allylique donne un mélange des isomères 1 et 2 (cf. A. Fairbourne et F. Foster, *Chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 3148). L'action de l'acétate d'argent sur le dibromo-1.3-chloro-2-propane, suivie d'une alcoolyse, de même que la diazotation de la chloro-2-propylamine-1, donnent jusqu'à 90 0/0 de monochlorhydrine-1 (cf. L. Smith, Svenk. Kem. Tidskr., 1921, t. **33**, p. 75, d'après *Ch. Zentralblatt*, 1921, III, p. 1072).

solution alcoolique est neutre au tournesol et à l'hélianthine, mais l'addition d'eau la rend immédiatement acide et l'hydrolyse se poursuit rapidement et presque totalement. En opérant lentement un titrage à froid avec une solution aqueuse alcaline, on a le même résultat que donne la détermination de l'indice de saponification par l'ébullition habituelle à reflux avec une solution alcoolique d'alcali. Peu soluble dans l'éther (environ 3,5 0/0 en volumes), soluble dans l'acétone en toutes proportions, elle est insoluble dans le benzène.

Pour améliorer le rendement, nous avons tenté les trois modifications suivantes : essai de la réaction en présence de solvants lourds (benzène lourde 140-150° ou solvent naphta 155-160° ou 165-175°) pour éviter l'épaississement de la masse constaté plus haut et pour maintenir constante la température de l'opération ; addition de pyridine pour accélérer la vitesse de réaction par formation d'un complexe pyridine-dichlorhydrine analogue à celui décrit par Krüger (1891) pour la monochlorhydrine; action du formiate de pyridine sur la dichlorhydrine. Aucune de ces modifications n'a permis l'amélioration de rendement souhaitée.

Action du formiate de sodium sur la dibromhydrine-1.2. — Nous n'avons pas utilisé la dichlorhydrine-1.2, car on ne l'obtient pas facilement au laboratoire, tout au moins en quantités suffisantes pour nos essais. Les quelques observations faites sur ce composé sont rapportées ci-après.

Dichlorhydrine-1.2. — De l'étude approfondie de Smith (7), il semble que la méthode de choix pour son obtention est la chloruration de l'alcool allylique (8). Nous avons répété cette expérience, mais, comme Smith, nous n'avons pu dépasser un rendement de 30 0/0 environ et en ayant soin de chlorer à — 5° de l'alcool allylique bien anhydre.

Pour éviter la formation d'épichlorhydrine et de monochlorhydrine, réactions secondaires, qui, d'après Smith, abaissent le rendement en dichlorhydrine, nous avons étudié la chloruration de l'acétate d'allyle. Cette opération a été faite en solution dans le tétrachlorure de carbone à basse température; après élimination immédiate du solvant et rectification dans le vide du résidu, nous avons obtenu avec un rendement médiocre l'acéto-3-dichlorhydrine-1.2 à peu près pure, entre 89 et 91° sous 16 mm. (Indice de saponification 961 pour 982 théorique). Ce produit est peu stable, mais alcoolysé immédiatement par l'alcool méthylique, il fournit quantitativement la dichlorhydrine-1.2. Même en n'isolant pas l'acétodichlorhydrine intermédiaire, et en se contentant de recueillir, après la chloruration, ce qui passe au-dessous de 113° sous 20 mm. (il reste ainsi dans le résidu de l'acétate de monochlorhydrine) et en alcoolysant ce distillat, le rendement n'est que de 33 0/0.

Nous avons trouvé pour la dichlorhydrine-1.2 pure : $Eb_{18} = 79\text{-}80°,5$; $Eb. = 179\text{-}181°$ avec légère décomposition ; $D_0^0 = 1,378$; $D_0^{18} = 1,345$;

(7) L. SMITH, *Zeit. phys. ch.*, 1916, **92**, p. 736 et 1917, **93**, p. 84.
(8) H. KING et F. L. PYMAN, *Chem. Soc.*, 1914, t. **105**, p. 1257.

$n_D^{18} = 1,4875$; R. M. trouvée 27,59, calculée d'après Lorentz et Brühl 27,32 et d'après Roth et Eisenlohr 27,31.

L'*ester benzoïque*, C^6H^5-COO.CH^2-CHCl-CH^2Cl, bout à 180-183° sous 24 mm. : liquide incolore, très réfringent, ne cristallisant pas dans le chlorure de méthyle bouillant; $D_0^0 = 1,290$; indice de saponification, trouvé 713, calculé 721. L'ester *p*-nitrobenzoïque. NO^2-C^6H^4-CO.O.-CH^2-CHCl-CH^2Cl recristallisé dans l'alcool à 96° (1) (4) ou dans l'alcool méthylique absolu fond à 37-38° à la surface d'un bain de mercure.

L'action du phénate de sodium sur la dichlorhydrine-1.2, ne donne pas l'éther diphénylique correspondant, mais son isomère le diphénoxy-1.3-propanol-2, F. 79° : sous l'influence du phénate alcalin, il se fait sans doute de l'épichlorhydrine, dont le pont oxydique se rompt ensuite de façon à engendrer un éther symétrique.

Signalons un autre essai de préparation de la dichlorhydrine-1.2 que nous avons tenté : fixation de l'acide acétique sur l'épichlorhydrine en présence de perchlorure de fer anhydre, ce qui donnerait, d'après Knoevenagel (9), l'acéto-3-monochlorhydrine-1 avec un rendement de 90 0/0; la chloruration de ce composé nous aurait donné l'acéto-3-dichlorhydrine-1.2, et l'alcoolyse de ce dernier aurait permis d'obtenir la dichlorhydrine-1.2. En opérant à froid, la réaction de Knoevenagel ne nous a fourni que 25 0/0 d'une acétine-chlorhydrine distillant à 118-120° sous 17 mm.; le rendement de 92 0/0 n'est atteint qu'après un contact de 15 jours des composants à 30-40° ou de deux jours à 80°. Mais l'action du chlorure de thionyle sur cet ester conduit à l'acéto-2-dichlorhydrine-1.3, (Eb_{18} = 84-86°) qui est transformée intégralement en dichlorhydrine-1.3. par alcoolyse. En présence de chlorure ferrique, le groupement acétyle s'est donc, en majeure partie, fixé en 2 sur l'épichlorhydrine, et le composé formé dans la réaction de Knoevenagel serait l'acéto-2-monochlorhydrine-1.

Dibromhydrine-1.2. — N'ayant pu obtenir des quantités suffisamment abondantes de dichlorhydrine-1.2, nous avons employé la dibromhydrine correspondante, malgré plusieurs inconvénients que nous résumons comme suit : stabilité moindre de cet ester, qui, déjà à température ordinaire libère de l'acide bromhydrique après quelques semaines de conservation, et il faut atteindre 150° environ dans la préparation des formines ; moindre écart entre les points d'ébullition de la diformine et de la dibromhydrine non transformée ou des formobromhydrines susceptibles de se former, qu'en employant la dichlorhydrine, ce qui rend plus difficile l'isolement de la diformine et entraîne une perte notable de ce produit très altérable à la distillation.

Nous avons obtenu la dibromhydrine-1.2, avec 85 0/0 de rendement par addition du brome en solution sulfocarbonique (1 : 1 en vol.) à l'alcool allylique également en solution dans le sulfure de carbone (1 : 4 en vol.), en ne dépassant pas —5° et en agitant

(9) E. KNOEVENAGEL, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **402**, p. 137.

mécaniquement. Le point d'ébullition est 103-104° sous 12 mm. pour le produit pur : on trouve des indications très différentes, dans la littérature, sur cette constante.

On a fait réagir le formiate de sodium sur la dibromhydrine-1.2, mais la séparation de la diformine par distillation est délicate : des dérivés bromés souillent le produit et sont difficilement éliminables par fractionnement. Il est préférable de séparer la diformine à l'aide des solvants et nous n'indiquerons ci-dessous que l'expérience ainsi conduite.

Dans un vase cylindrique à fond hémisphérique, muni d'un dispositif d'agitation brassant énergiquement et complètement toute la masse, pour éviter toute surchauffe, on introduit 218 gr. de dibromhydrine-1.2 pure et porte au bain d'huile à 135°. Le formiate de sodium anhydre et finement pulvérisé (150 gr.) est ajouté peu à peu et sous bonne agitation, on maintient alors 20 heures à 154-160°. Après refroidissement, le contenu très épais possède fortement l'odeur allylique; on le dilue avec de l'acétone sèche, essore et lave au moyen de ce solvant. Le dosage du brome dans le sel révèle que l'opération s'est poursuivie jusqu'aux trois quarts de la réaction intégrale. L'acétone étant éliminée, le résidu ne peut être fractionné dans le vide : il y a décomposition, comme dans le cas de la monoformine. On reprend donc par l'éther anhydre : un premier épuisement avec une faible quantité de solvant, sépare des produits bromés; des épuisements nombreux, avec davantage d'éther, permettent ensuite d'extraire la diformine. L'éther est éliminé; on retire ainsi 35 gr. de diformine brute. Trois rectifications dans le vide, avec rentrée de gaz carbonique sec pour régulariser l'ébullition, sont nécessaires pour isoler 17 gr. d'une diformine rigoureusement exempte de brome. Cette diformine présente les mêmes caractères organoleptiques et de solubilité que celle obtenue par action du formiate sur la dichlorhydrine-1.3. Nous avons déterminé : $Eb_{17} = 151\text{-}153°$; $D_0^0 = 1{,}325$; $D_0^{17} = 1{,}321$; $n_D^{17} = 1{,}4503$; R. M. trouvée : 30,33 ; calculée (Roth et Eisenlohr) 30,12 et (Lorentz et Brühl) 30.37.

III. *Pyrolyse des formines. Etude des produits gazeux.*

Dans ces expériences, la décomposition se faisait en tubes scellés, *dans le vide*, et la totalité des gaz produits était recueillie sur la cuve à mercure pour l'analyse.

Les prises d'essais étaient voisines de $0^{gr},10$ pour les diformines, du double environ pour les monoformines. On les introduisait dans des tubes en verre vert épais, fermés en pointe à une extrémité, d'une capacité de 40 cc. environ et aussi égaux que possible L'extrémité ouverte était étirée; on faisait le vide, puis scellait en formant une pointe très effilée. Les tubes, placés dans des gaines métalliques, étaient chauffés pendant deux heures dans un bloc de fonte préalablement porté à la température voulue, qu'on maintenait constante à dix degrés près. La faible quantité de produit mis en œuvre se décomposait presque entièrement dans les premières minutes de chauffage : la température qui figure sur nos résultats

est celle notée dix minutes après l'introduction de la gaine renfermant le tube dans le four de chauffage, temps au bout duquel l'équilibre entre le four et l'intérieur du tube était atteint.

Après refroidissement, l'extrémité effilée du tube était brisée sous une éprouvette remplie de mercure et quand le gaz sous pression avait été recueilli, l'autre pointe du tube était brisée à son tour pour que le mercure déplace le gaz restant dans le tube.

Le gaz était alors analysé suivant la technique de Lebeau et Damiens (10), modifiée en ce qui concerne l'absorption de CO par Lebeau et Bedel (11); après action de réactifs absorbants, on terminait par une combustion endiométrique sur le gaz résiduel combustible. Nous avons trouvé dans celui-ci, de l'hydrogène, des carbures saturés que nous avons exprimés en méthane et des traces d'oxyde de carbone ayant échappé à l'absorption.

Monoformine obtenue à partir de la monochlorhydrine-1. — Les expériences ont été effectuées sur le produit titrant 71,9 0/0 en monoformine. Nous n'avons déterminé que CO et CO^2, faute d'appareillage eudiométrique à ce moment. Le tableau I résume les résultats obtenus.

La somme CO + CO^2 rapportée à une molécule de monoformine est voisine du volume moléculaire pour les décompositions effectuées entre 274 et 300°; au delà de 300°, le volume gazeux croît, ce qui correspond à une décomposition du glycérol résiduaire.

Monoformine d'estérification. — Les résultats sont consignés dans le second tableau. La décomposition fournit du CO et du CO^2, et accessoirement de l'hydrogène et des carbures saturés. Entre 258° et 272°, la somme CO + CO^2 rapportée à une molécule de monoformine est voisine de 22^{litres},4.

On a représenté graphiquement (fig. *1*) l'allure comparée de décom-

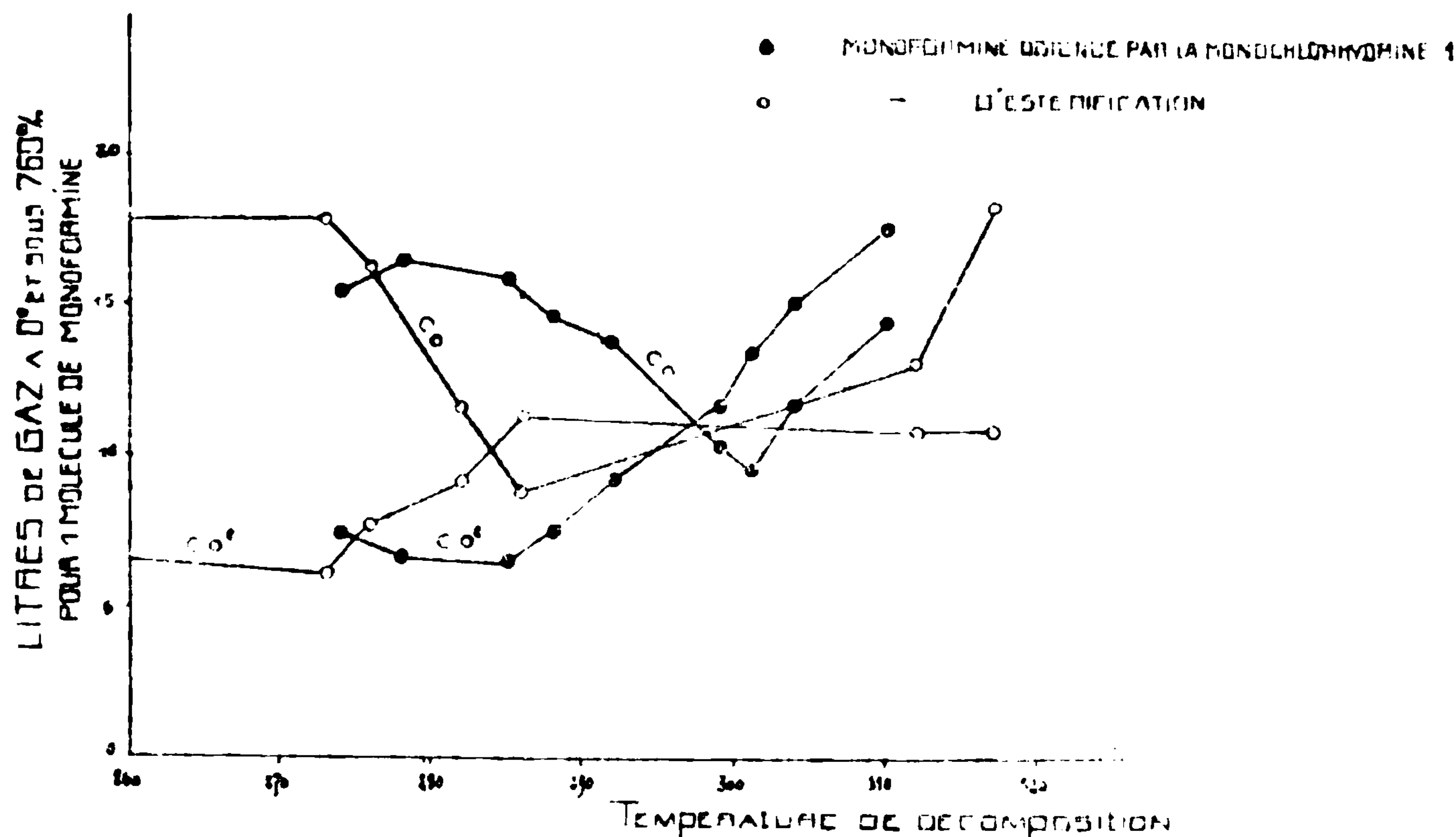


Fig. 1.

(10) P. Lebeau et A. Damiens, *Ann. chim.*, 1917 (9), t. 8, p. 221.
(11) P. Lebeau et C. Bedel, *C R.*, 1924, t. 169, p. 108.

Tableau I.

PYROLYSE DE LA MONOFORMINE OBTENUE A PARTIR DE LA MONOCHLORHYDRINE-1.

Prise d'essai		0,1800	0,1785	0,2124	0,1020	0,1821	0,1930	0,1898	0,1945	0,1842
Monoformine contenue dans la prise d'essai		0,1294	0,1283	0,1527	0,0733	0,1309	0,1387	0,1365	0,1398	0,1321
Température de décomposition		274°	278°	285°	288°	292°	299°	301°	304°	310°
Volume des gaz recueillis, en cc.		32	31,5	38	18,2	32	33,5	33	35,5	57
à la température de		17°	18°	15°	18°	16°	17°	15°	16°	16°
et sous la pression de		765/12°	759/16°	752/13°	747/18°	754/14°	738/16°	759/12°	759/14°	764/16°
Litres de gaz dégagés par une molécule-gramme de monoformine, mesurés à 0° et 760 mm.	Gaz carbonique	7,48	6,65	6,56	7,59	9,12	11,74	13,56	15,16	16,65
	Oxyde de carbone	15,53	16,48	15,97	14,67	13,82	10,30	9,60	11,84	14,49
	$CO + CO^2$	23,01	23,13	22,53	22,26	22,94	22,04	23,16	26,90	31,14

Tableau II. — PYROLYSE DE LA MONOFORMINE D'ESTÉRIFICATION

Prise d'essai		0,1565	0,1794	0,1747	0,1641	0,1672	0,1647	0,1717
Température de décomposition		258°	273°	276°	282°	286°	312°	317°
Volume de gaz recueilli en cc		33,1	45,7	44,3	34,15	35,6	42	52
à la température de		19°	17°	16°5	22°	20°	20°	15°
et sous la pression de		758/18°	764/14°	750,2/15°	755/19°	755/18°	755/18°	756,4/12°
Litres de gaz dégagés par une molécule-gramme de monoformine d'estérification mesurés à 0° et 760 mm.	Gaz carbonique	6,64	6,16	7,88	9,16	11,41	10,82	10,81
	Oxyde de carbone	17,94	17,90	16,27	11,75	8,94	13,19	19,36
	$CO + CO^2$	24,58	24,06	21,15	20,91	20,35	24,01	30,17
	Hydrogène	1,81	0	non dosé	0,63	1,68	n. dosé	0,56
	Carbures satur. expr. en méthane.	0,46	1,40	non dosé	0,21	0,22	n. dosé	1,45

position de ces deux monoformines. Les courbes sont très différentes et confirment la non-identité des deux esters que leur comportement différent à ia distillation dans le vide laissait prévoir. Dans les conditions expérimentales des pyrolyses ainsi effectuées, c'est-à-dire en vase clos et dans le vide; la température optimum de formation d'alcool allylique est celle qui correspond au minimum de production d'oxyde carbone, soit 301° pour la monoformine préparée à partir de la monochlorhydrine et 286° pour la monoformine d'estérification.

Pyrolyse des diformines. — Les tableaux III, IV et V résument les résultats obtenus; les quantités de CO et de CO^2 dégagés aux différentes températures ont été reportées sur le second graphique. Les nombres trouvés pour l'hydrogène et les carbures ne permettent pas d'en tirer une interprétation, sauf dans le cas de la diformine d'estérification, pour laquelle les volumes de ces gaz croissent jusqu'à 255°, puis décroissent pour s'annuler à 278° et augmenter à nouveau.

Les courbes (fig. *2*) de CO et de CO^2 montrent que :

1° Entre 255 et 310° environ, la somme des volumes $CO + CO^2$ rapportée à une molécule de diformine est voisine de 44 litres 8 pour les trois diformines décomposées.

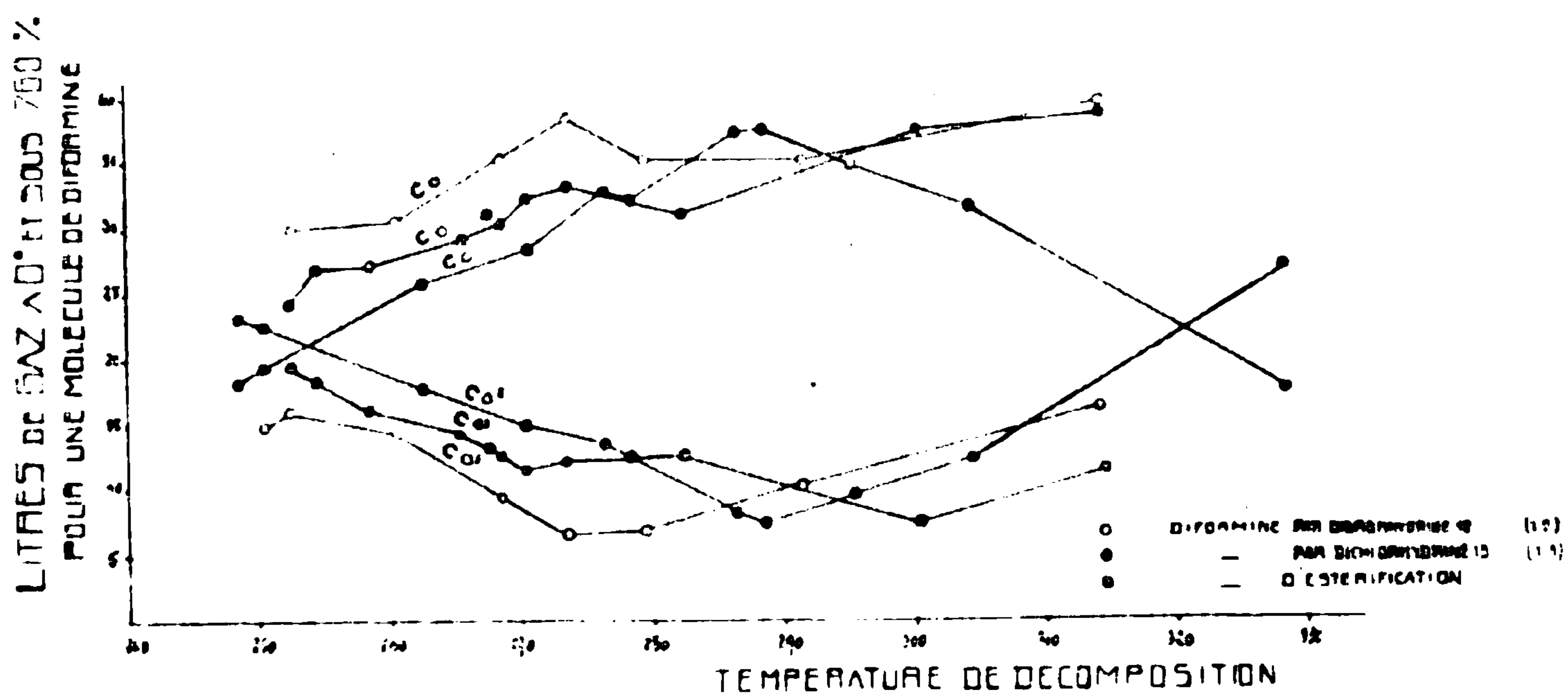


Fig. 2.

2° Dans l'intervalle 252-272°, les courbes se rapportant à la diformine d'estérification sont intermédiaires entre celles des diformines obtenues à partir des halohydrines 1.2 et 1.3. L'étude des produits liquides de la pyrolyse, montrera que la diformine d'estérification est un mélange dans lequel prédomine le produit obtenu au moyen de la dibromhydrine 1.2

IV. *Pyrolyse des formines. Étude des produits liquides.*

Les pyrolyses étaient effectuées sur 2 à 5 gr. des formines dans des ballons à distiller de 10 à 15 cc., reliés de façon étanche à des flacons exactement tarés et refroidis par un mélange de glace et de

TA

PYROLYSE DE LA DIFORMINE OBT

Prise d'essai		0,1011	0.1
Température de décomposition		250°	25
Volume de gaz recueilli, en cc		37	34
à la température de		19°	1
sous la pression de		754.5/11°5	753.6
Litres de gaz dégagés par une molécule-gramme de diformine mesurés à 0° et sous 760 mm.	Gaz carbonique	15,11	16,
	Oxyde de carbone	non dosé	30,
	$CO + CO^2$	—	37,
	Hydrogène	non dosé	0,
	Méthane	non dosé	1,

TA

PYROLYSE DE LA DIFORMINE OBT

Prise d'essai		0,0941	0,1058	0.
Température de décomposition		248°	250°	[illegible]
Volume de gaz recueilli, en cc		37	39,5	[illegible]
à la température de		16°	17°	[illegible]
sous la pression de		760,1/15°	757/16°	75
Litres de gaz dégagés par une molécule-gramme de diformine mesurés à 0° et sous 760 mm.	Gaz carbonique	23,55	22,88	2
	Oxyde de carbone	18,37	19,67	1
	$CO + CO^2$	41,92	42,55	3
	Hydrogène	3,25	5,30	[illegible]
	Méthane	4,48	0,82	[illegible]

TA

PYROLYSE D

Prise d'essai		0,109	0,1015	
Température de décomposition		252°	254°	2
Volume de gaz recueilli, en cc		44	40,9	[illegible]
à la température de		14°	19°	[illegible]
sous la pression de		757/12°	759/19°	7
Litres de gaz dégagés par une molécule-gramme de diformine d'estérification mesurés à 0° et sous 760 mm.	Gaz carbonique	19,99	18,52	1
	Oxyde de carbone	24,85	27,32	2
	$CO + CO^2$	44,84	45,84	4
	Hydrogène	7,33	5,70	[illegible]
	Méthane	1,42	0,56	[illegible]

OYEN DE LA DIBROMHYDRINE-1.2

1	0,0988	0,1056	0,158	0,1056	0,1568	0,1048
›	268°	269°	273°	279°	291°	314°
	38,7	37	51,2	40,8	55,5	44,5
	19°	16°	16°	16°	17°	21°
6°5	748,9/16°5	751,6/12°	750/15°	760,3/13°	749,2/15°	755,4/19°
2	9,77	9,48	6,71	7,08	10,19	16,18
6	35,84	35,74	38,68	35,66	35,76	39,81
8	45,61	45,22	45,39	41,75	45,95	45,99
osé	2,51	0	0	4,23	0	4,2
osé	0,78	0	0	0,62	0	0,54

OYEN DE LA DICHLORHYDRINE-1.3

39	0,0928	0,1101	0,1076	0,1009	0,1108	0,1023	0,1127
°	276°	278°	285°	288°	295°	304°	328°
5	31,3	37	38	34,5	38	38	38,5
	16°	16°	16°	16°	17°	17°	18°
5°	765/15°	764/15°5	765/16°	765/16°	749/15°	746/17°	749/15°
8	13,71	12,49	8,62	7,55	9,85	12,24	26,81
4	33,00	32,14	37,41	37,82	34,84	31,79	17,47
2	46,71	44,63	46,03	45,37	44,69	44,03	44,28
1	non dosé	traces	0	0	0	non dosé	non dosé
	non dosé	traces	0	0	0	non dosé	non dosé

RMINE D'ESTÉRIFICATION

53	0,1657	0,1072	0,1054	0,165	0,1088	0,157	0,105
°	267°	268°	270°	273°	282°	300°	314°
7	63	36	39	60	40,3	55,5	44
	17°	14°	19°	16°	21°	16°	21°
16°	750/16°5	756/13°	749/17°	749/17°	758/19°	749/17°	759/19°
8	13,62	12,74	11,85	12,20	13,66	7,75	11,75
5	31,42	30,37	32,52	33,62	31,24	37,85	38,94
3	45,04	43,11	44,37	45,82	14,90	45,60	50,69
45	non dosé	0,55	0,39	0	2,56	traces	2,66
42	non dosé	0,71	0,93	0	0,49	—	0,78

sel. Les produits gazeux se rendaient ensuite sur la cuve à l'eau, et leur débit permettait de régler la vitesse de décomposition. Les températures indiquées sont celles d'un thermomètre plongé dans la formine soumise à la décomposition A la fin de l'opération, les traces de produits condensés dans le tube latéral du ballon à distiller étaient chassés dans le flacon taré, par un chauffage de ce tube, de manière à recueillir la totalité des liquides issus de la pyrolyse : on avait ainsi P, somme des poids d'acide formique libre p_1, de formiate d'allyle p_2, d'alcool allylique libre p_3 et d'eau p_4.

On prenait alors la densité du liquide total D (moyenne de deux expériences). Puis, ce liquide étant divisé en deux parties, on déterminait sur chacune d'elles l'indice d'acidité et l'indice de saponification; la moyenne des nombres donnait ainsi p_1 et p_2 contenus dans le mélange.

Des deux relations :

$$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = \mathrm{P}$$

$$\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2} + \frac{p_3}{d_3} + \frac{p_4}{d_4} = \frac{\mathrm{P}}{\mathrm{D}}$$

on déduisait p_3 et p_4. Pour les densités, nous avons pris la moyenne, à 20°, des déterminations des différents auteurs; ce sont :

$d_1 = 1,220$............. acide formique
$d_2 = 0,854$............. alcool allylique
$d_3 = 0,946$............. formiate d'allyle
$d_4 = 0,994$............. eau

Cette méthode convenait dans le cas où le distillat était homogène.

Parfois, il se séparait en deux phases, la phase inférieure ayant un volume de l'ordre d'environ 5 à 8 0/0 du volume total. Nous l'analysions néanmoins. On procédait à la détermination des quatre constituants de la couche supérieure ainsi qu'il vient d'être indiqué. Pour l'analyse de la couche inférieure, les petites quantités séparées (0gr,20 environ) étant insuffisantes pour faire une détermination commode et rigoureuse de D, on procédait de la manière suivante : le liquide séparé était dilué exactement à 50 cc. avec de l'alcool absolu neutre; sur la moitié, on dosait approximativement l'alcool allylique libre et combiné (par action d'un excès de solution titrée de brome dans Cl^4C et titrage de l'excès de métalloïde à l'aide de IK et de $S^2O^3Na^2$), tandis que l'autre moitié servait au dosage de l'acide formique libre et combiné. Ces deux opérations permettaient de calculer les poids d'acide formique libre, de formiate d'allyle, d'alcool allylique libre et d'eau (ce dernier par différence) contenus dans la phase séparée (12).

Monoformine obtenue au moyen de la monochlorhydrine. — 3gr,866 de produit titrant 87 0/0 de monoformine (soit 3gr,359 de

(12) Pour plus de détails, Cf. P. A. Dubois, *Thèse Doctorat en Pharmacie*, Paris 1929.

monoformine) ont été soumis au chauffage progressif; la décomposition commence vers 200°; à 220° il se produit un dégagement gazeux intense, et bien qu'on cesse de chauffer, la température continue de s'élever. Au bout de dix minutes, le dégagement s'arrête et la température s'abaisse : on élève alors progressivement la température jusqu'à 240° en une heure et demie, mais il ne distille plus aucun produit. On n'a recueilli que 0gr,387 de liquide, sur lesquels on a seulement titré approximativement au brome l'alcool allylique total, soit 0gr,076 ou 4 0/0 de la quantité théorique.

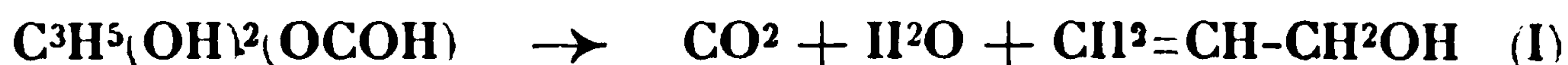
Monoformine d'esthérification. — Celle-ci se décompose régulièrement sous l'action de la chaleur et donne des quantités notables d'alcool allylique.

Deux expériences ont été faites : la première sur 4gr,81 a été conduite en 110 minutes, entre 203° et 242°, le début de la décomposition se manifestant à 220° après 10 minutes de chauffage; la seconde, sur 4gr,30 de monoformine, a été faite en 3 heures de 203 à 237°, la décomposition ayant commencé à 218°.

Nous n'indiquons ici que les proportions rapportées à une molécule-gramme de monoformine décomposée :

	I	II
	gr.	gr.
Alcool alllylique libre	23,1	23,2
Formiate d'allyle	14,0	15,3
Acide formique libre	2,1	1,5
Eau	23,7	21,3
d'où :		
Alcool allylique total	32,5	33,5

Le rendement moyen en alcool allylique total est de 57 0/0 de la quantité théorique engendrée par la réaction :


$$C^3H^5(OH)^2(OCOH) \rightarrow CO^2 + H^2O + CH^2{=}CH\text{-}CH^2OH \quad (I)$$

Mais la quantité de monoformine soustraite à cette réaction, n'est pas entièrement décomposée suivant :


$$C^3H^5(OH)^2(OCOH) \rightarrow CO + C^3H^5(OH)^3 \quad (II)$$

car on trouve dans le distillat, environ 20 0/0 de l'acide formique primitivement combiné dans la monoformine; ce résultat montre qu'une partie de l'eau formée dans (I) a hydrolysé une quantité correspondante de monoformine. Il est difficile de savoir si l'acide formique ainsi libéré distille et estérifie partiellement l'alcool allylique formé, ou bien s'il estérifie plus avant la monoformine encore présente pour donner de la diformine. On verra plus loin que la pyrolyse du diester donne surtout du formiate d'allyle.

Restait à examiner l'influence du glycérol dans la monoformine sur le rendement en alcool allylique, car la pyrolyse sur la monoformine obtenu à partir de la monochlorhydrine avait été faite sur nn produit titrant 87 0/0 de monoformine, et ne donnait que 4 0/0 d'alcool allylique total, tandis que la décomposition de la mono-

formine d'estérification a pu être réalisée sur le produit à 100 0/0 avec un rendement de 57 0/0 en alcool allylique total.

On a donc décomposé dans les mêmes conditions que la monoformine à 87 0/0, un mélange de glycérol (16 0/0) et de monoformine d'estérification (84 0/0). L'opération est lente et régulière jusqu'à 235° ; à cette température, elle s'accélère et elle s'achève en quelques minutes, mais on n'a pas observé de décomposition tumultueuse et brutale comme dans le cas de la monoformine à 87 0/0 (le phénomène se manifestant, en outre, dès 220°, en ce cas). Le rendement en alcool allylique est de 22 0/0 de la quantité théorique.

L'étude des produits liquides issus des pyrolyses des monoformines confirmée par celle des produits gazeux de décomposition en vase clos et par la détermination des propriétés physiques de ces formines, révèle donc qu'*il n'y a pas d'identité entre la monoformine préparée au moyen de la chlorhydrine et la monoformine d'estérification.*

Dans l'isolement de la monoformine d'estérification, nous avons montré que celle-ci n'était pas non plus un mélange équimoléculaire de glycérol et de diformine. Les résultats ci-dessus et ceux obtenus plus loin dans l'étude des produits liquides de la pyrolyse de la diformine d'estérification confirment cette conclusion. En effet, deux molécules de monoformine d'estérification fournissent 66 gr. d'alcool allylique total, tandis qu'une molécule de diformine d'estérification n'en donne que 43 gr.; et cette quantité serait vraisemblablement encore abaissée par la présence d'une molécule de glycérol.

Diformine obtenue par la dichlorhydrine 1.3. — La décomposition commence dès 205°, mais elle ne devient appréciable qu'à 220-225°. Le formiate d'allyle prédomine dans le mélange issu de l'opération.

Trois expériences ont été faites sur 5 à 6 gr. de diformine : la première de 204 à 242° en 150 minutes, la seconde de 205 à 235° en une heure, la troisième de 205 à 229° en 215 minutes. Ci-dessous les résultats rapportées à une molécule de diformine pyrolysée :

	I	II	III
	gr.	gr.	gr.
Alcool allylique libre	11,0	9,4	7,1
Formiate d'allyle	53,7	52,7	59,0
Acide formique libre	8,0	9,8	10,2
Eau	18,7	15,9	18,1
d'où :			
Alcool allylique total	47,2	45,0	46,8
0/0 du rendement théorique	81,i	77,6	80,8

Ce tableau permet de tirer les conclusions suivantes :

La réaction principale de décomposition consiste en une perte des éléments de l'eau et de l'anhydride carbonique pour donner du formiate d'allyle;

La quantité d'eau recueillie est voisine d'une molécule-gramme ;

Dans les opérations II et III, la quantité d'acide formique libre est supérieure à celle qui est théoriquement nécessaire pour estérifier l'alcool allylique libre; il faut donc admettre qu'il y a eu hydrolyse partielle de la diformine soumise à la pyrolyse par l'eau engendrée dans la même opération, et distillation de l'acide libre ainsi formé.

Diformine obtenue par la dibromhydrine 1.2. — Une première expérience a été faite avec 202 et 258° en 190 minutes, une seconde entre 200 et 246° en 3 heures. Comme précédemment, nous rapportons les résultats à une molécule de diformine décomposée :

	I	II
	gr.	gr.
Alcool allyliqne libre	12,1	19,8
Formiate d'allyle	44,7	35,1
Acide formique libre	11,8	18,6
Eau	13,5	11,8
d'où :		
Alcool allylique total	42,4	43,4
0/0 du rendement théorique	73	74,8

Les remarques faites ci-dessus au sujet de la pyrolyse de la diformine préparée au moyen de la dichlorhydrine-1.3 sont applicables à ces résultats. Le rendement en alcool allylique total est un peu inférieur : 74 0/0 contre 80 0/0.

Diformine d'estérification. — Une expérience a été conduite en 135 minutes entre 202 et 248° et une autre en un temps un peu plus long, 195 minutes, entre 204 et 245°.

	I	II
	gr.	gr.
Alcool allylique libre	13,4	10,9
Formiate d'allyle	42,8	47,8
Acide formique libre	10,7	11,7
Eau	15,6	16,8
d'où :		
Alcool allylique total	42,2	43,2
0/0 du rendement théorique	72,9	74,5

L'étude des produits gazeux de pyrolyses effectuées *dans le vide* a montré qu'entre certaines limites de température les résultats obtenus avec la diformine d'estérification sont intermédiaires entre ceux fournis par les diformines provenant des deux halohydrines. Cette étude des produits liquides d'opérations effectuées *à la pression atmosphérique* (comme on le fait dans la préparation de l'alcool allylique) confirme ce résultat : la moyenne des nombres montre aussi que la pyrolyse de la diformine d'estérification libère la même quantité d'alcool allylique total que la diformine provenant de la dibromhydrine 1.2

Si les formines dérivées des halohydrines avaient la même structnre que celles-ci, nous pourrions conclure que la monoformine d'estérification est constituée principalement par la monoformine 2. Quant à la diformine qui prend naissance en quantité

prépondérante elle contiendrait surtout de la diformine-1.2 ; d'ailleurs, en admettant que la formation du diester est précédée par celle d'un monoester et qu'il n'y ait pas de transpositions ultérieures des groupes formyles, l'estérification plus avancée d'un mélange dans lequel prédomine la monoformine-2 ne pourrait donner qu'un produit riche en diester asymétrique.

V. *Préparation de l'alcool allylique.*

La pyrolyse des formines du glycéroi a montré qu'on ne pouvait dépasser un rendement de 74 0/0 de la quantité théorique d'alcool allylique, par suite de l'hydrolyse qui se poursuit au cours même de l'opération. Encore faut-il pousser l'estérification du glycéroi jusqu'au stade diformine, pour obtenir ce résultat. La substitution de la diformine à la monoformine conduit donc d'après nos expériences, à une augmentation de rendement en alcool allylique de 17 0/0 environ.

Les résultats qui précèdent se rapportent à la pyrolyse de produits ayant la composition de mono et de diformines et leur facilité d'obtention est différente suivant l'espèce envisagée. En effet, c'est la diformine qui se forme de préférence dans l'estérification du glycéroi par l'acide formique *concentré* employé *en excès*. Même en mettant à réagir les proportions équimoléculaires, il se fait encore des quantités notables de diformine. Quand on abaisse la concentration en acide, la proportion de glycéroi non estérifié augmente, et l'on ne peut séparer la monoformine en quantité appréciable. Nous avons montré, en outre, l'influence désastreuse sur le rendement en alcool allylique, de la présence du glycéroi dans la monoformine.

Pour toutes ces raisons, il nous a paru préférable d'orienter l'estérification vers la production du mélange de diformines. L'application des notions physico-chimiques relativement à l'estérification, conduit, pratiquement, aux conditions optima suivantes :

1° Emploi d'acide formique concentré et en excès : la concentration de l'acide industriel s'effectue assez commodément par la technique de Maquenne (13);

2° Emploi de glycéroi aussi anhydre que possible : la déshydratation se fait par rectification dans le vide ou plus simplement par chauffage à 160°, sous pression réduite, pendant quelques heures ;

3° Estérification en deux temps, d'assez courte durée, puisque la limite est rapidement atteinte, avec élimination chaque fois, sous pression réduite, de l'acide dilué ;

4° Pyrolyse régulière, sans surchauffe, du produit final ainsi obtenu.

Ces conditions sont peut être favorables à la formation d'un peu de triformine ; mais nous n'avons pas isolé de triester, non plus que Wahl (14). D'ailleurs, la triformine est plus résistante à l'action de la chaleur (Van Romburgh) ; par perte d'oxyde de carbone, elle

(13) L. Maquenne, *Bull.*, 1888, [2], t. 50, p. 662.
(14) A. Wahl, *Bull.* 1925, [4], t. 37, p. 717.

peut se transformer en diformine, et en outre, il est possible qu'il y ait échange de radicaux entre la triformine et le glycérol inévitablement produit, avec formation de mono et de diformines, car une observation analogue a été faite sur la triacétine (15).

Quoi qu'il en soit, en appliquant ces directives, nous avons obtenu près de 70 0/0 du rendement théorique, et sur de plus grandes quantités, on peut compter sur 73-75 0/0 en alcool allylique, les pertes au séchage sur carbonate de potassium étant moins importantes.

Appareil. Un ballon taré d'un litre, chauffé à l'aide d'un bain d'huile sert à la fois, à l'estérification et à la décomposition. Il est fermé par un bouchon traversé par un thermomètre plongeant dans le liquide et par un large tube coudé relié à un réfrigérant descendant. Au sortir de celui-ci, les produits condensés se rassemblent dans une fiole à essorer de 500 cc. dont la tubulure est reliée à une trompe à eau. Sur la canalisation de vide, on intercale un tube en T dont la branche libre permet, par le jeu d'une pince de Mohr pressant sur un tube de caoutchouc, de laisser rentrer dans l'appareil une quantité d'air réglable et de modifier ainsi la pression.

On introduit dans le ballon 184 grammes de glycérol déshydraté par un chauffage de plusieurs heures, sous le vide de la trompe à eau, à 150-160°. Cette opération peut d'ailleurs se faire dans l'appareil lui-même.

Première estérification. On ajoute 300 grammes d'acide formique à 96 0/0, obtenu selon le procédé de Maquenne (*loc. cit.*) et on règle la pression dans l'appareil à 110-120 mm. de mercure. Le ballon est chauffé au bain d'huile. Aux environs de 65°, le liquide commence à bouillir. On règle la température afin qu'il distille environ une goutte à la seconde. Au bout de deux heures, la concentration de l'acide formique diminuant dans le mélange, la température d'ébullition de celui-ci tend à s'élever. On fait alors baisser progressivement la pression, de façon à conserver le même débit d'acide formique, sans élever la température. Au bout d'une heure, on atteint 40 mm. de mercure et il ne distille plus aucun liquide. On pousse alors rapidement la température jusqu'à 110°, puis on laisse refroidir. Le contenu du ballon est pesé. On trouve 270 grammes, la théorie pour une diformine étant 296 grammes. On recueille d'autre part, 214 grammes d'acide formique à 64 0/0 environ ($D_{15} = 1{,}149$).

Deuxième estérification. On ajoute à nouveau au résidu, 200 grammes d'acide formique à 96 0/0, et on recommence à chauffer comme précédemment. On atteint la température d'ébullition à 63° sous 80 mm. en un quart d'heure, et on peut pousser progressivement le vide jusqu'à 35 mm. et la température jusqu'à 135 en une heure et quart. Le poids du contenu du ballon est de 297 grammes. On recueille à la distillation : 174 grammes d'acide formique à 83 0/0 ($D_{15} = 1{,}185$).

Pyrolyse. On ramène progressivement l'intérieur de l'appareil à la pression ordinaire et on adapte à la tubulure de la fiole récep-

(15) A. Schuette, *Am. chem. Soc.*, 1926, t. 48, p. 3161.

trice un tube de caoutchouc, débouchant au dehors, pour l'évacuation des gaz de décomposition. On élève alors lentement la température, en évitant toute surchauffe, aux environs de 190°. La décomposition des esters commence et, à 200°, quelques gouttes de liquide passent à la distillation. Mais la décomposition n'atteint une vitesse appréciable que vers 215-220°. On maintient le mélange pendant une heure à cette température et on ne pousse progressivement à 250° que lorsque le dégagement gazeux se ralentit. Un léger trouble apparaissant alors dans les produits distillés, on maintient très peu de temps à cette température, pour éviter la formation d'acroléine, quitte à laisser une très petite partie du produit indécomposée.

On recueille 190 grammes de distillat, séparé en deux couches, mais devenant homogène après repos de quelques heures. Le résidu du ballon est constitué par 16 grammes de liquide à peine jaunâtre, peu épais et d'indice de saponification nul.

Saponification et distillation. Le liquide brut est mélangé avec un excès de lessive de soude et chauffé une heure au réfrigérant à reflux. il est ensuite soumis à la distillation. On recueille toutes les portions de point d'ébullition inférieur à 100°.

Par séchage sur carbonate de potassium et distillation méthodique, on obtient finalement 80 grammes d'alcool allylique passant à 96-98°, malgré les pertes inévitables au cours de ces opérations (69 0/0 du rendement théorique par rapport au glycérol mis en œuvre).

Analyse du distillat brut. Une fraction dn distillat a été analysée par la méthode indiquée dans le paragraphe précédent. Nous avons trouvé :

	gr.
Alcool allylique libre	46
Formiate d'allyle	58,3
Acide formique libre	36,6
Eau	49
d'où :	
Alcool allylique total	85,3
0/0 du rendement théorique	73,5

La perte de 4 0/0 s'explique par les opérations répétées de séchage.

Bilan de l'opération. Pour permettre la comparaison avec les procédés antérieurement décrits, nous avons rapporté les quantités employées, obtenues ou récupérées à 1 kgr. de glycérol mis en expérience.

Pour 1 gr. de glycérol, il faut $2^{kgr},717$ d'acide formique à 96 0/0, (soit 2608 grammes d'acide anhydre) et l'on obtient 435 grammes d'alcool allylique. Eb. = 96-98°.

Ou récupère $1^{kgr},160$ d'acide à 64 0/0 lors de la première estérification, 946 gr, à 83 0/0 lors de la seconde, et il y a 368 grammes exprimés en acide anhydre dans le distillat, soit au total $1^{kgr},897$ d'acide anhydre. La consommation réelle de celui-ci est donc de 710 grammes. Sur le kilo de glycérol mis en œuvre, il reste 87 grammes non transformés ; les résidus peuvent servir à nou-

veau, mais Koehler a déjà observé que le rendement en alcool allylique était abaissé avec ce glycérol récupéré « comme si la réaction l'avait partiellement altéré ».

Ci-dessous les résultats comparatifs :

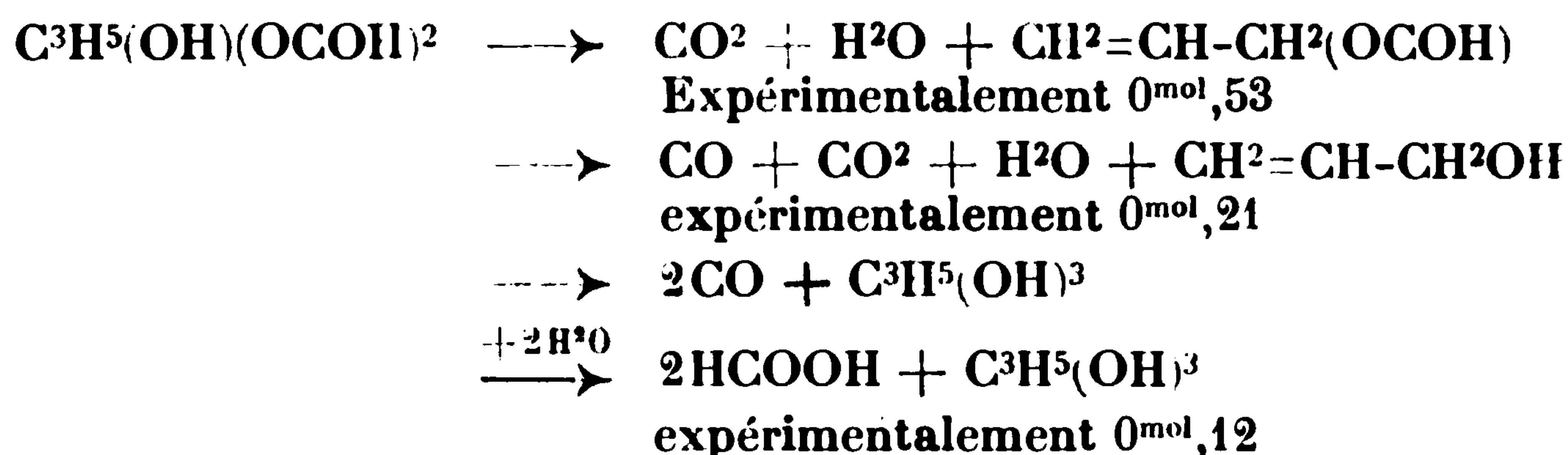
	Kœhler (16) (ac. à 88 0/0)	Organic syntheses (17) (ac. à 85 0/0)	Organic syntheses (17) (ac. à 90 0/0)	Procédé décrit (ac. à 96 0/0)
Acide formique anhydre consommé	567 gr.	723	765	711
Glycérol récupéré	250	50 à 100 cc.	non indiqué	87
Alcool allylique isolé	320 gr.	285 à 295 gr.	315 à 340	435

Le procédé le plus avantageux au moyen de l'*acide oxalique* (18) donne 400 grammes d'alcool allylique pour 1 kilogramme de glycérol traité par 2 kilogrammes d'acide oxalique ; il reste 320 grammes de glycérol résiduaire fournissant un rendement moindre en alcool allylique dans une seconde opération.

Résumé.

Dans l'estérification du glycérol par l'acide formique, on peut isoler des produits répondant aux compositions respectives d'une monoformine et d'une diformine.

La pyrolyse de la monoformine d'estérification conduit principalement à la formation de l'alcool allylique et, secondairement, à celle du formiate d'allyle. A l'inverse, la pyrolyse de la diformine d'estérification donne surtout du formiate d'allyle et près de quatre fois moins d'alcool allylique libre. Cette diformine, mélange probable des isomères 1.2 et 1.3, se décompose d'après les réactions suivantes :



$C^3H^5(OH)(OCOH)^2 \longrightarrow CO^2 + H^2O + CH^2{=}CH{-}CH^2(OCOH)$
Expérimentalement $0^{mol},53$

$\longrightarrow CO + CO^2 + H^2O + CH^2{=}CH{-}CH^2OH$
expérimentalement $0^{mol},21$

$\longrightarrow 2CO + C^3H^5(OH)^3$

$\xrightarrow{+2H^2O} 2HCOOH + C^3H^5(OH)^3$
expérimentalement $0^{mol},12$

L'eau de cette dernière hydrolyse est issue des déshydratations effectuées dans les deux premières réactions.

Les formines préparées par action du formiate de sodium sur les halohydrines du glycérol se décomposent pareillement, sauf toutefois le produit à 87 0/0 de monoformine obtenu au moyen de la monochlorhydrine-1 ; ce produit se décompose à 150° dans le vide et se scinde à la pression ordinaire en oxyde de carbone et glycérol. Les diformines que donnent les halohydrines 1.2 et 1.3 sou-

(16) A. Koehler, *Bull.*, 1913, [4], t. 13, p. 1104.
(17) Organic Synthèses, 1921, t. 1, p. 15.
(18) S. Coffey et C. F. Ward, *Chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 1301.

mises à la pyrolyse se comportent comme la diformine d'estérification; les coefficients de chacune des quatre réactions indiquées ci-dessus sont différents pour chacun de ces produits.

Nous avons enfin indiqué une méthode de préparation de l'alcool allylique au moyen du glycérol et de l'acide formique concentré (96 0/0) en dirigeant l'estérification vers la production de diformines : on obtient 70-75 0/0 du rendement théorique, calculé sur la proportion de glycérol mis en œuvre.

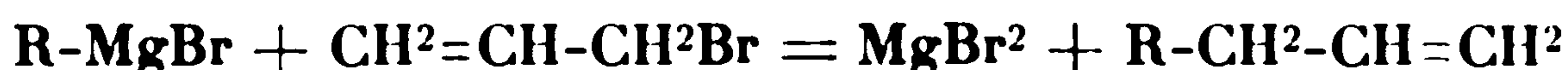
(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 62. — Réaction partiellement anormale des bromures d'allyle β substitués sur les bromures organo-magnésiens; par **MM. Charles PRÉVOST** et **Jean DAUJAT.**

(11.4.1930.)

PARTIE THÉORIQUE.

Le bromure d'allyle agit facilement sur les bromures organo-magnésiens acycliques et cycliques (voir Kirmann, *Bulletin de la Société Chimique*, t. **39**, p. 988), donnant naissance à des carbures éthyléniques possédant la double liaison en bout de chaîne.



$$\text{R-MgBr} + \text{CH}^2\text{=CH-CH}^2\text{Br} = \text{MgBr}^2 + \text{R-CH}^2\text{-CH=CH}^2$$

Les bromures d'allyle β substitués tels que :



$$\text{R-CH=CH-CH}^2\text{Br}$$

devraient vraisemblablement se comporter d'une façon analogue. mais, ainsi que l'un de nous l'a montré (Ch. Prévost, *Annales de Chimie* (10), t. **10**, p. 121), les réactions des composés allyliques β substitués présentent souvent des anomalies; ainsi une double décomposition telle que :



$$\text{R-CH=CH-CH}^2\text{X} + \text{AY} = \text{R-(C}^3\text{H}^4\text{)-Y} + \text{AX}$$

donne en général naissance à deux composés :



$$\text{R-CH=CH-CH}^2\text{Y} \quad \text{et} \quad \text{R-CHY-CH=CH}^2$$

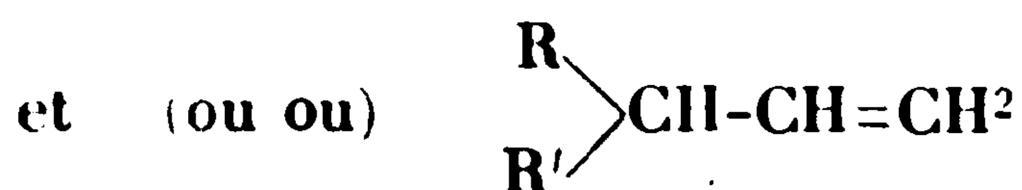
le rapport des rendements en chacun d'eux varie avec la nature de R et de Y.

Les deux composés obtenus peuvent, dans des cas particuliers, être desmotropes; dans d'autres, le rendement en l'un d'eux peut être pratiquement nul.

Dans la réaction que nous étudions :



$$\text{R-CH=CH-CH}^2\text{Br} + \text{R'MgBr} = \text{MgBr}^2 + \text{R-CH-CH}^2\text{R'}$$

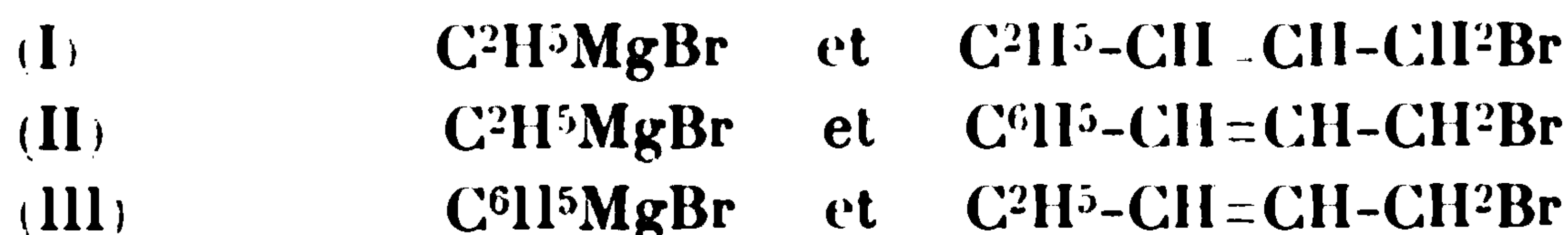


$$\text{et (ou ou)} \quad \begin{matrix}\text{R} \\ \text{R'}\end{matrix}\!\!>\text{CH-CH=CH}^2$$

les produits attendus étant des carbures, la desmotropie se trouvait écartée. D'autre part, en évitant de choisir les radicaux R et R' parmi ceux qui possèdent des polarités considérables (de très

grandes ou de très petites capacités affinitaires), on devrait s'attendre à obtenir les deux carbures en quantités comparables; c'est ce que l'expérience a vérifié.

Nous avons étudié les trois réactions ci-dessous :

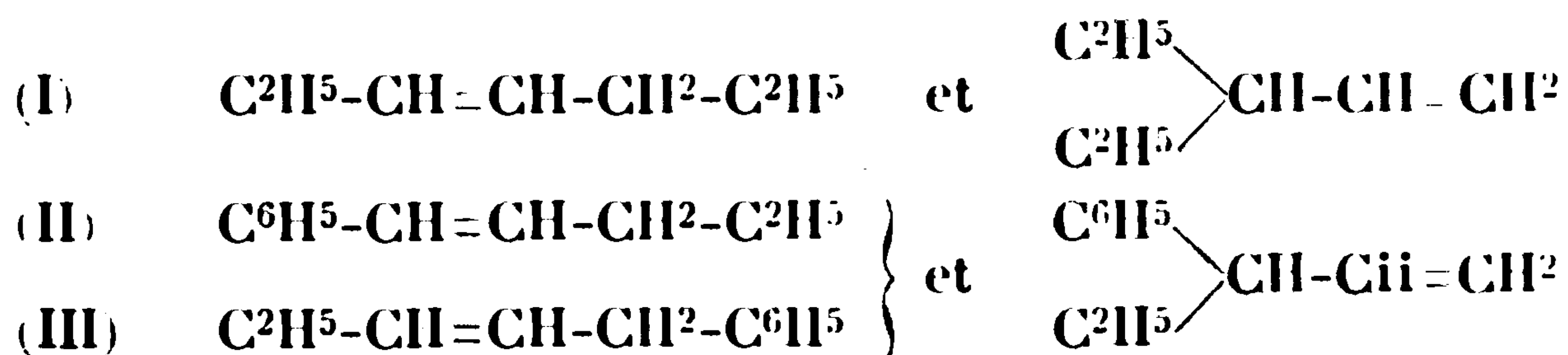


(I) C^2H^5MgBr et $C^2H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br$

(II) C^2H^5MgBr et $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br$

(III) C^6H^5MgBr et $C^2H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br$

Et nous avons réellement isolé cinq carbures :



(I) $C^2H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^2H^5$ et $(C^2H^5)(C^2H^5){>}CH\text{-}CH{=}CH^2$

(II) $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^2H^5$

(III) $C^2H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$

(II) et (III) : et $(C^6H^5)(C^2H^5){>}CH\text{-}CH{=}CH^2$

et non six, car l'un des carbures prévus est commun aux deux dernières réactions.

Ces cinq corps avaient déjà été décrits, mais, pour trois d'entre eux les constantes que nous avons mesurées diffèrent notablement de celles attribuées dans la littérature à des corps de mêmes formules; nous avons donc dû purifier soigneusement nos cinq produits, les analyser comme s'il s'agissait de composés nouveaux, et établir leur formule développée, avec la place de la double liaison.

De plus, nous n'avons pas négligé les contrôles physiques : points d'ébullition, pouvoir réfringent moléculaire; la réfraction moléculaire des carbures ayant la double liaison placée comme chez le styrolène doit présenter une exaltation comme chez ce carbure, tandis que celle des carbures dérivés de l'allylbenzène n'en présente pas.

L'identité de l'un des produits de la réaction II avec l'un des produits de la réaction III semble également constituer un argument d'une grande valeur en faveur des formules développées.

Partie expérimentale.

Les bromures d'allyle β substitués ont été préparés à partir des vinylcarbinols :



$$R\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2$$

suivant la technique de M. Bouis (*Bull. Soc. Chim.*, t. **41**, p. 1160; 1927).

Ces vinylcarbinols ont été eux-mêmes obtenus d'après la technique de M. Delaby (Delaby. Thèse Paris, 1923).

La condensation magnésienne n'offre aucune particularité. On ajoute lentement au réactif magnésien une solution éthérée du bromure d'allyle; l'éther entre en ébullition paisible; on parachève l'action par quelques heures d'ébullition à reflux.

On observe souvent la séparation du milieu réactionnel en deux couches non miscibles; on traite l'ensemble suivant la technique courante.

Il convient de prendre le réactif magnésien en léger excès sur la quantité théorique, d'utiliser un magnésien ayant séjourné quelque temps sur un excès de magnésium, et de décanter pour séparer cet excès avant la réaction. On évite ainsi la présence de produits bromés dans les carbures, ainsi que les réactions de doublement des bromures d'allyle.

1° *Action du 1-bromo-pentène-2 sur le bromure d'éthylmagnésum.*

Les deux carbures obtenus :



$(C^2H^5)^2{=}CH\text{-}CH{=}CH^2$ et $C^2H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^2H^5$

ont été séparés par quatre rectifications très soignées.

Voici pour chacun d'eux les constantes mesurées :

Carbure ramifié : Eb. = 85°; n_{22} = 1,3966; D_{22} = 0,6948. R. M. = 33,94. — Théorie : 33,92 et 34,06.

Carbure linéaire : Eb. = 94°; n_{22} = 1,4017; D_{22} = 0,7010. R.M = 34,00.

Pour le second, les constantes sont en bon accord avec celles trouvées dans le traité de Beilstein, il n'en est pas de même pour le premier.

Etude du carbure ramifié : Analyse. — Trouvé : C 0/0, 85,76; H 0/0, 14,52, — Nomb. th. : 85,71 et 14,29.

Oxydation permanganique. — Nous avons mis en évidence la présence d'acide carbonique et isolé un acide :

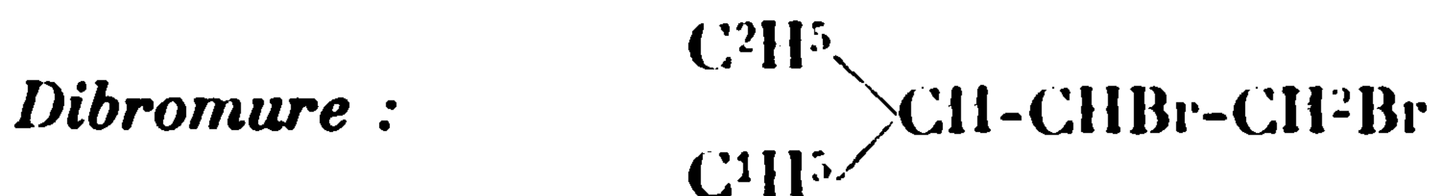
Eb. 90-91° sous 13 mm. n_{20} = 1,4158 d_{20} = 0,9203

identique à l'acide diéthylacétique :

Eb. 90-91° sous 13 mm. n_{10} = 1,4179 d_{18} = 0,9196

Analyse du sel d'argent : Ag 0/0, 48,17. — Théorie : 48,43.

Quelques dérivés de ce carbure. — Bien que ces réactions classiques nous eussent montré surabondamment la constitution du carbure, nous avons voulu la vérifier encore en passant à un acétylénique vrai :



Dibromure : $(C^2H^5)(C^2H^5){>}CH\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$

Eb. 93°,5 sous 15 mm. n_{24} = 1,5006 d_{24} = 1,5251
R.M. = 49,81 Th. 50,06

Analyse. — Trouvé : Br 0/0, 61,74. — Théorie, 62,01.

Par action de la potasse alcoolique, nous avons isolé le carbure :



$(C^2H^5)^2{=}CH\text{-}C{\equiv}CH$

Eb. 87° n_{22} = 1,4023 d_{22} = 0.7272 R.M. = 32,24 Th. 32,43

Ce carbure est, à des traces d'impuretés près, identique à celui

préparé quelques jours plus tard par M. Lespieau (*Bull. Soc. Chim.*, t. **45**, p. 635; 1929) et qui a les constantes suivantes :

Eb. 87-88,5 $n_{22} = 1{,}4043$ $d_{22} = 0{,}7246$ R.M. $= 32{,}42$

Comme il était alors nouveau, nous l'avons analysé.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 87,73; H 0/0, 12,67. — Nomb. th. : 87,50, 12,50.

Ce carbure ne donne pas dans les conditions ordinaires les précipités caractéristique des acétyléniques vrai. Ceci tient à ce que le précipité argentique est très solubie dans l'alcool et le précipité cuivreux très solubie dans le carbure lui-même et dans la plupart des solvants organiques.

En agitant une solution éthérée du carbure avec le réactif cuivreux, la couche organique prend une teinte jaune d'or intense, et laisse, par évaporation déposer des cristaux ayant la couleur de l'acide chloraurique.

Nous avons analysé le précipité obtenu par le nitrate d'argent aqueux. Trouvé : Ag 0/0 52,51; il faudrait 53,20 dans $(C^2H^5)^2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}Ag$.

Etude du carbure linéaire : *Analyse.* — Trouvé : C 0/0, 85,34; H 0/0, 14,51. — Nomb. th.. 85,71, 14,29.

Oxydation permanganique. — Nous avons isolé les acides butyrique et propionique à l'exclusion de tout autre acide.

Acide butyrique : Eb. $= 160$-$163°$, $n = 1{,}3981$ (pour l'ac. pur : Eb. $= 162°{,}4$, $n = 1{,}3977$).

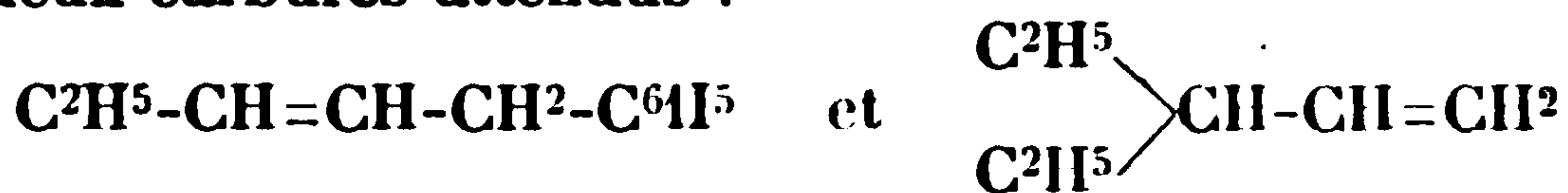
Acide propionique : Eb. $= 140$-$142°$, $n = 1{,}3855$ (pour l'ac. pur : Eb. $= 141°$, $n = 1{,}3859$).

Ce qui établit sans ambiguité la formule de notre carbure.

Le carbure ramifié est environ trois à quatre fois plus abondant que le linéaire; le rendement global dépasse 80 0/0 de la théorie, compté par rapport au bromure de β-éthylallyle.

2° Action du 1-bromo-pentène-2 sur le bromure de phénylmagnésium.

Les deux carbures attendus :



$C^2H^5{-}CH{=}CH{-}CH^2{-}C^6H^5$ et $(C^2H^5)(C^2H^5){>}CH{-}CH{=}CH^2$

ont été séparés en 7 tours de distillation sous pression réduite. Ils ont les constantes suivantes :

Carbure non ramifié : Eb. $= 82°$, sous 12 mm. ou 205° corrigé sous 760 mm.; $n_{21} = 1{,}5060$; $D_{21} = 0{,}8843$. R. M. $= 49{,}05$. — R. M. th., 49,05.

Le corps est à peu près identique à celui décrit par Klages (*Ber.*, t. **39**, p. 2592, et t. **40**, p. 1170) l'auteur indique les constantes :

Eb. $= 201°$ sous 760 mm.; $n_{16} = 1{,}5059$; $D_{16} = 0{,}8837$ (d'où R. M. $= 49{,}08$).

Carbure ramifié : Eb. $= 71°$ sous 12 mm. ou 191°,5 corrigé sous 760 mm.; $n_{21} = 1{,}5030$; $D_{21} = 0{,}8818$. R. M. $= 48{,}95$. Le corps décrit

comme ayant la formule du nôtre a des constantes très différentes : Eb. = 173° sous 760 mm.: D_{23} = 0,8458; il s'agit sans doute d'un isomère. La divergence entre nos résultats et ceux publiés nous a incités à étudier minutieusement chacun des deux corps.

Etude du carbure non ramifié : Analyse. — Trouvé : C 0/0, 89,9; H 0/0, 9,6. — Nomb. th., 90,4 et 9,6.

Oxydation permanganique. — Nous avons mis en évidence la présence d'acide propionique : Eb. = 139-142°; n = 1,3847, sel d'Ag (Ag 0/0=58,9), mais nous n'avons pas pu isoler l'acide phénylacétique oxydé en grande partie à l'état d'acide benzoïque; pas d'autres acides gras, ce qui nous permet, malgré la déficience de l'un des acides attendus, de conclure à la formule du carbure, au sujet duquel nous sommes d'ailleurs parfaitement d'accord avec nos prédécesseurs.

Nous avons tenté de dériver du carbure un bromure cristallisé, mais nous n'avons pu tirer d'un sirop liquide que quelques rares cristaux qui purifiés et analysés ne répondent pas à la formule $C^{11}H^{14}Br^2$, mais à la formule $C^{11}H^{13}Br^3$. Il s'est donc substitué un atome d'halogène probablement sur le carbone en α par rapport au noyau, ou peut-être dans le noyau; nous n'avons pu l'établir. Ce tribromure fond à 124°, et contient 62,1 0/0 de brome; $C^{11}H^{13}Br^3$ veut 62,3.

Etude du carbure ramifié : Analyse. — Trouvé : C 0/0, 90,6; H 0/0, 9,7. — Nomb. th., 90,4; 9,6.

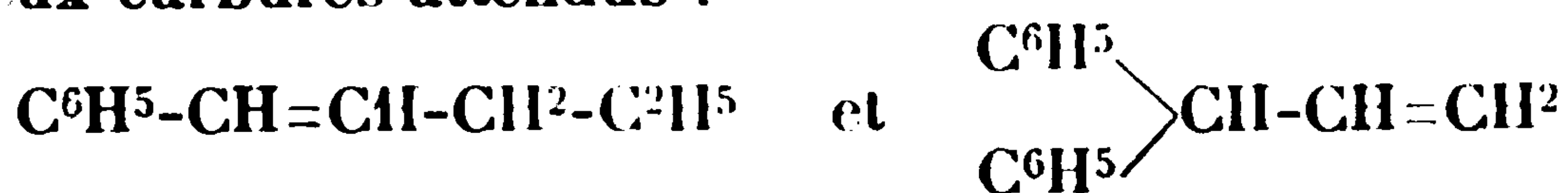
Oxydation permanganique. — Nous avons mis en évidence d'une part, l'acide carbonique, mais, malgré des conditions très douces, nous n'avons pu obtenir l'acide α-phénylbutyrique exempt d'acide benzoïque. Nous avons tenté de séparer les deux acides par distillation fractionnée; l'écart des points d'ébullition n'est que d'une vingtaine de degrés et les acides s'entraînent ; aussi, nous n'avons pas eu à l'état pur l'acide le plus élevé; nous nous sommes contentés de purifier le sel d'argent (Ag 0/0 40,7) au lieu de 39,9). Il est vraisemblable que le sel n'était pas tout à fait exempt de benzoate d'Ag (Ag 0/0 = 47,1).

Nous n'avons pu tirer de ce carbure aucun bromure cristallisé.

Le carbure non ramifié est ici deux à trois fois plus abondant que le carbure ramifié; le rendement global est encore excellent.

3° *Action du bromure de cinnamyle sur le bromure d'éthylmagnésium.*

Les deux carbures attendus :



dont les points d'ébullition présentent un intervalle de 21° ont été ici séparés facilement par trois tours de distillation sous pression réduite.

Voici leurs constantes :

Carbure non ramifié : Eb. = 87°,5 sous 9 mm. ou 217° corrigé

sous 760 mm.; $n_{17} = 1,5318$; $d_{17} = 0,8924$; R. M. = 59,68. — R. M. th., 49,05.

Un autre échantillon provenant d'une autre opération avait un indice légèrement plus fort :

Eb. = 94° sous 14 mm.; $n_{21} = 1,5337$; $D_{21} = 0,8886$; R. M. = 51,04. En tout cas, bien que nous ne répondions pas de la troisième décimale du second indice mesuré avec un réfractomètre mal réglé, nous pouvons affirmer que l'exaltation de la réfraction moléculaire du carbure non ramifié est comprise entre 1,65 et 2 unités; c'est tout à fait l'ordre de grandeur du chiffre prévu pour un carbure ayant la double liaison placée comme chez le styrolène.

Le carbure décrit par Klages (*loc. cit.*) a le point d'ébullition et la densité du nôtre : Eb. = 210-215° sous 760 mm., $D_{15} = 0,892$ mais un indice très différent $n_{21} = 1,5139$, soit en ramenant approximativement à une même température R. M. = 49,52; l'exaltation ne serait donc que 0,47, ce qui paraît un peu insuffisant; nous pensons avoir amélioré la pureté du produit de Klages.

Carbure ramifié : Eb. = 65°,5 sous 9 mm., 191°,5 corrigé sous 760 mm.; $n_{17} = 1,5070$; $D_{17} = 0,8848$; R. M. = 49,10. — R. M. th., 49,05.

Ce carbure est donc en tout point identique à celui provenant de la réaction précédente; ils peuvent être mélangés sans qu'il apparaisse aucune strie au contact des deux liquides.

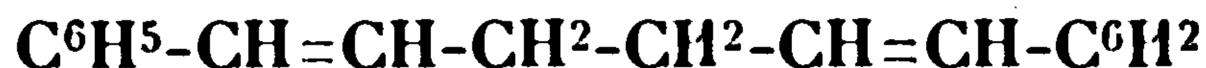
Etude du carbure non ramifié : Analyse. — Trouvé : C 0/0, 91,0; H 0/0, 9,5. — Nomb. th., 90,1 et 9,6.

Oxydation permanganique : Nous avons isolé sans aucune difficulté l'acide benzoïque (F. 121°) et l'acide butyrique (Eb. = 162-163°, F. — 5°).

En saturant de brome le carbure, nous avons obtenu presque exclusivement le dibromure C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_2-C_2H_5 décrit par Klages et fondant à 61°. Nous avons trouvé 62-62°,5.

Analyse du carbure ramifié. — Trouvé : C 0/0, 90,1; H 0/0, 9,5.

Le carbure linéaire prend naissance en quantité très sensiblement double de celle du carbure ramifié: le rendement global est de 75 à 85 0/0 du bromure de cinnamyle. Après avoir isolé les produits décrits, nous avons obtenu, dans une opération, une quantité notable de dicinnamyle :



solide fondant à 81°, accompagné de carbures liquides bouillant un peu plus bas que lui et qui sont sans doute les isomères de position provenant eux aussi du doublement du radical cynnamyle. On prévoit en effet dans ce doublement outre le corps de formule ci-dessus ses isomères :





et





Ce doublement provient-il de l'action du bromure de cinnamyle sur un excès de magnésium non dissous, provient-il d'un échange

fonctionnel entre le bromnre de cinnamyle et le bromure d'éthylmagnésium? C'est une question que nous nous proposons d'élucider

Conclusions.

La méthode exposée permet une synthèse très générale des carbures éthyléniques de la forme RR'CH-CH=CH^2 ou de la forme R-CH-CH=CH-R' c'est-à-dire en particulier de tous les carbures linéaires monoéthyléniques.

Les matières premières sont en dernière analyse l'acroléine et les alcools ROH et R'OH, ce qui permet un champ d'application très vaste. En remplaçant l'acroléine par les aldéhydes α-éthyléniques accessibles : aldéhyde crotonique, aldéhyde cinnamique, on étend encore ce champ, et l'on peut préparer des carbures plus ramifiés. L'inconvénient de la méthode est la nécessité de séparer deux carbures bouillant parfois à moins de 10° d'intervalle, mais c'est très possible avec une bonne colonne Crismer. Il nous a d'ailleurs été donné de constater combien les carbures éthyléniques étaient mal connus, et ceci n'est pas fait pour surprendre, car toutes les autres méthodes conduisent à des carbures mélangés d'isomères différant par la place de la double liaison, ou de carbures saturés; il faudrait là séparer deux ou plusieurs corps bouillant à 1°, 2°... 5° au plus d'intervalle.

(Laboratoires de l'Ecole Normale Supérieure
et de la Faculté de Pharmacie de Nancy.

N° 63. — Sur un nouveau mode de préparation des éthera et amides allophaniques. Action de la chaleur aur ces composés; par J. BOUGAULT et J. LEBOUCQ.

(12.3.1930.)

Depuis la découverte de l'allophanate d'éthyle par Liebig et Wöhler (1) l'étude des dérivés de l'acide allophanique, et notamment la préparation de ses éthers, a été reprise par de nombreux auteurs parmi lesquels ils faut citer Richardson (2), Debus (3), Tuttle (4). Hlasiwetz (5), Saytzeff (6), Wilm et Wischin (7), Hofmann (8), Cahours (9) et Amato (10), Wiedmann (11), Loeb (12),

(1) *Poggendorfs Ann.*, 1830, t. **20**, p. 395.
(2) *Lieb. Ann.*, 1837, t. **23**, p. 138.
(3) *Lieb. Ann.*, 1850, t. **75**, p. 136.
(4) *Jahresb.*, 1857, t. **10** p. 451.
(5) *Lieb. Ann.*, 1865, t. **134**, p. 117.
(6) *Bull.*, 1865, t. **3**, p. 352.
(7) *Zeit. f Chem.*, 1868, t. **11**, p. 5.
(8) *D. ch. G.*, 1871, t. **4**, p. 264.
(9) *C. R.*, 1873, t. **76**, p. 1386.
(10) *Gazz.chim. ital.*, 1873, t. **3**, p. 473.
(11) *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 1307.
(12) *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 2344.

Gatterman (13), Traube (14), Schroeter et Lewinski (15), Curtius et Muller (16), Ephraïm (17), Diels (18), Nawiaski (19) et Wolf (20), Pickard et Carter (21), Curtius et Hochschwender (22), enfin Béhal (23), Dains et ses collaborateurs (24), Lane (25), Bishop (25) et, tout dernièrement, Davis et Blanchard (26).

Les méthodes de préparation des éthers allophaniques sont donc très nombreuses et très variées ; on peut, néanmoins, les ramener à quatre types principaux :

1° *Action de l'acide cyanique sur*	les alcools (*Liebig et Wöhler*). les alcools + éthers-sels chlorés (*Saytzeff*). les alcools + NH^3 (*Davis et Blanchard*). les uréthanes (*Traube*).
2° *Action des uréthanes sur*	le chlorure de carbonyle (*Lœb*). le chlorure de thionyle (*Schrœter et Lewinski*). le chlorure de sulfuryle (*Ephraim*).
3° *Action de l'ammoniaque sur*	les éthers sulfocarboniqnes (*Debus*). les éthers nitrolocarboniques (*Diels*). les isocyanates carboxyliques (*Diels et Wolf*).
4° *Action de l'urée sur*	les alcools (*Hofmann*). les éthers chloroxycarboniques (*Wilm et Wischin*).

Parmi toutes ces méthodes celle de Liebig et Wöhler et celle d'Hofmann sont beaucoup les plus utilisées ; elles permettent, en effet, l'emploi de réactifs se trouvant couramment dans l'industrie ou d'une préparation facile à réaliser au laboratoire. Cependant, malgré leur simplicité apparente et les nombreuses modifications dont elles ont été l'objet, elles constituent des procédés peu avantageux par suite de leurs faibles rendements et du prix élevé des produits mis en œuvre.

En faisant réagir le chlorure de l'acide allophanique (27) sur les

(13) *Lieb. Ann.*, 1888, t. **244**, p. 40.
(14) *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 1572.
(15) *D. ch. G.*, 1893. t. **26**, p. 2171.
(16) *D. ch. G.*, 1901. t. **34**, p. 2795.
(17) *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 776.
(18) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 743.
(19) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 3676.
(20) *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 687.
(21) *Chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 842.
(22) *Journ. prak. Chem.*, 1915, t. **91**, p. 427.
(23) *Bull.*, 1919, t. **25**, p. 345.
(24) *Am. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 1005.
(25) *Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1806.
(26) *Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1794, 1804, et 1809,
(27) *Centr. Blatt*, 1911, t. 40, p. 1285.

alcools et les phénols, d'une part, et sur les amines et les hydrazines, d'autre part, nous avons réussi à préparer, avec d'excellents rendements (70 0/0 environ), les éthers et amides correspondants de l'acide allophanique.

Le chlorure de l'acide allophanique, $NH^2.CO.NH.CO.Cl$, se présente sous l'aspect d'une poudre incolore, fumant à l'air et stable à l'abri de l'humidité; insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels, il se décompose au contact de l'eau pour donner du gaz carbonique, de l'urée et de l'acide chlorhydrique.

I. — *Préparation des éthers allophaniques des alcools et des phénols*:

Un grand nombre de ces composés ayant déjà été préparés nous nous sommes bornés à montrer que la méthode de préparation était générale en l'appliquant aux alcools et phénols suivants : alcool éthylique, alcool benzylique, alcool phényléthylique; phénol, gaïacol (*éther monométhylique de la pyrocatéchine*), guéthol (*éther monoéthylique de la pyrocatéchine*). La technique que nous avons utilisée est la suivante :

On triture au mortier le chlorure de l'acide allophanique avec de la benzine cristallisable et on ajoute lentement l'alcool ou le phénol dissous dans une faible quantité de benzine. Le mélange est alors abondonné pendant plusieurs heures à la température du laboratoire; le précipité, isolé à la trompe, est repris ensuite par l'eau et isolé de nouveau, puis séché à basse température.

Purification. — Les éthers allophaniques des alcools sont purifiés par dissolution dans l'eau bouillante et cristallisation dans l'alcool; ceux des phénols par cristallisations successives dans l'alcool bouillant, par suite de la facilité avec laquelle ils s'hydrolysent en solution aqueuse.

Propriétés. — Ces allophanates sont des corps bien cristallisés, à point de fusion très net; solubles à froid dans les alcalis et à chaud dans l'alcool, ils sont à peu près insolubles dans l'eau froide et la benzine.

II. — *Préparation des amides allophaniques des amines et des hydrazines.*

La technique est la même que celle que nous avons utilisée pour les éthers allophaniques des alcools et des phénols. Les amides obtenues, encore appelées « *biurets mono-substitués* », sont les dérivés *asymétriques* répondant à la formule générale $HN<^{CO.NH.R}_{CO.NH^2}$ où R représente un radical monovalent plus ou moins substitué.

Ces biurets se différencient nettement des composés symétriques par les propriétés suivantes :

1° Pas de dégagement quantitatif d'azote par action de l'hypobromite de sodium en solution alcaline;

2° Réaction de Rose (28), dite « *réaction du biuret* », négative.

(28) *Poggendorfs Ann.*, 1833, t. **28**, p. 138.

Propriétés. — Les amides allophaniques des amines et des hydrazines se présentent sous forme de corps cristallisés en fines aiguilles et à point de fusion bien net, surtout si cette détermination est effectuée au bloc Maquenne, car une élévation lente et progressive de température les décompose partiellement. Ils sont solubles dans la lessive de soude diluée, dans l'alcool et dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide ou en solution faiblement acide.

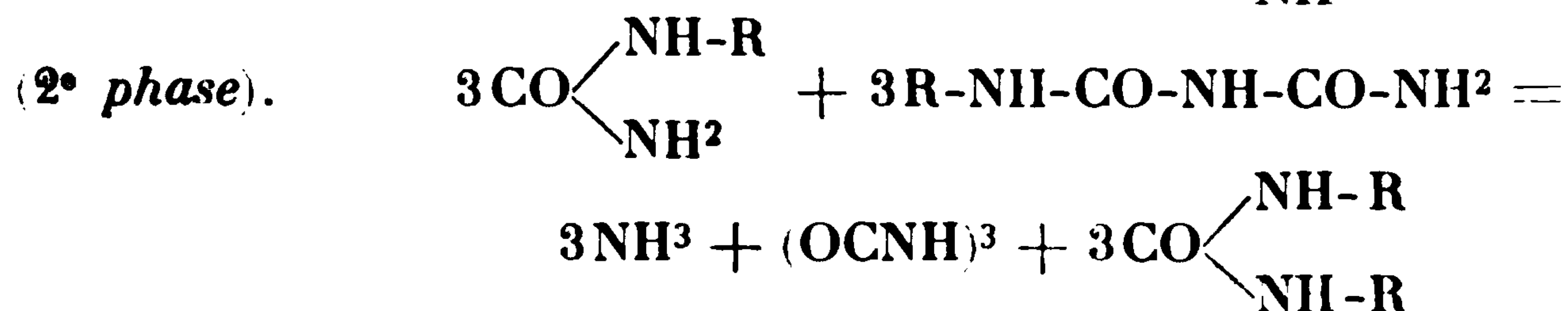
III. — *Action de la chaleur*.

On sait déjà que les éthers allophaniques des alcools se décomposent sous l'action de la chaleur, à une température légèrement supérieure à leur point de fusion, pour donner, les uns de l'alcool et de l'acide cyanurique, les autres le carbure éthylénique correspondant et de l'acide allophanique instable se dédoublant à son tour en urée et gaz carbonique. Les éthers allophaniques des phénols se décomposent de même, mais plus rapidement, en régénérant le phénol et en laissant un résidu d'acide cyanurique.

Chauffées dans les mêmes conditions, les amides allophaniques dérivant des amines primaires ou secondaires donnent, dans une première phase, de l'acide cyanurique et l'urée mono-substituée correspondante et, dans une seconde phase, l'urée di-substituée symétrique, de l'ammoniaque et de l'acide cyanurique. Cette décomposition peut s'expliquer de la façon suivante :



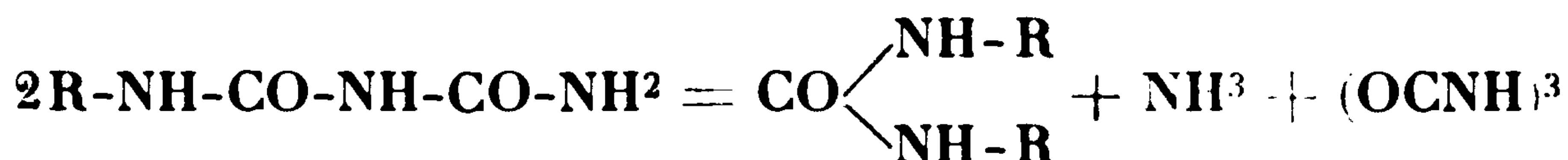
(1re *phase*). $3R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 = 3CO\begin{cases}NH\text{-}R\\NH^2\end{cases} + (OCNH)^3$



(2e *phase*). $3CO\begin{cases}NH\text{-}R\\NH^2\end{cases} + 3R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 =$

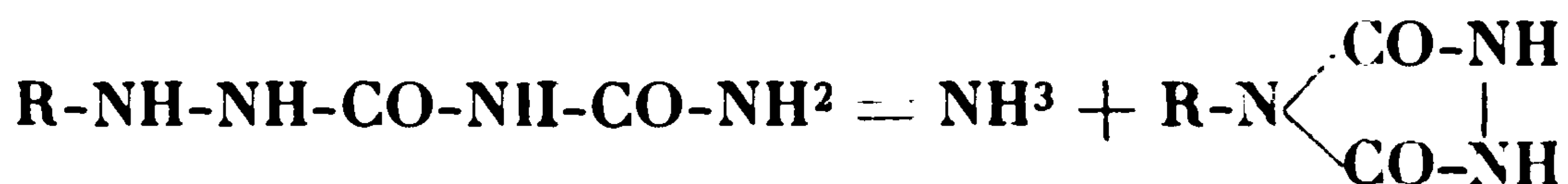
$3NH^3 + (OCNH)^3 + 3CO\begin{cases}NH\text{-}R\\NH\text{-}R\end{cases}$

La réaction finale peut donc s'écrire :



$2R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 = CO\begin{cases}NH\text{-}R\\NH\text{-}R\end{cases} + NH^3 + (OCNH)^3$

Les amides dérivant des hydrazines se comportent d'une manière tout à fait différente, comme nous l'avons déjà montré (29) : on n'observe pas la formation d'acide cyanurique et de carbazide disubstituée, comme on aurait pu s'y attendre ; il y a seulement dégagement d'ammoniaque et cyclisation de la chaîne latérale conduisant à l'urazol monosubstitué correspondant :



$R\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 = NH^3 + R\text{-}N\begin{cases}CO\text{-}NH\\ \quad\;|\\CO\text{-}NH\end{cases}$

Cette réaction ne constitue pas d'ailleurs une exception, en effet Dains et Wertheim (30) ont déjà signalé que la phényl-1-carbé-

(29) *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1406.
(30) *Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 2308.

thoxysemicarbazide $C^6H^5NH.NH.CO.NH.CO.OC^2H^5$, chauffée à une température légèrement supérieure à son point de fusion, se décomposait en donnant de l'ammoniaque et du 1-phényl-urazol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — *Ethers allophaniques des alcools et des phénols.*

Ether allophanique de l'alcool éthylique $C^2H^5O.CO.NH.CO.NH^2$.

Préparé à partir de :

Chlorure de l'acide allophanique.....	25 gr.
Benzène cristallisable................	150 cc.
Alcool éthylique absolu..............	20 gr.

Purification : Par cristallisations successives dans l'alcool à 95° bouillant.

Propriétés : Cristaux incolores.

Point de fusion *instantanée* = 195° [192° (31)].

Ether allophanique de l'alcool benzylique $C^6H^5CH^2O.CO.NH.CO.NH^2$.

Préparé comme le précédent en partant de :

Alcool benzylique (P.E. = 206°).......	15 gr.

Propriétés : Cristaux incolores.

Point de fusion *instantanée* = 191°,5 [191°].

Ether allophanique de l'alcool phényléthylique $C^6H^5.CH^2.CH^2.O.CO.NH.CO.NH^2$.

Préparé comme le précédent en partant de :

Alcool phényléthylique (P.E. = 217°)..	40 gr.

Propriétés : Cristaux incolores.

Point de fusion *instantanée* = 197°,5 [196°].

Ether allophanique du phénol $C^6H^5.O.CO.NH.CO.NH^2$ (*composé nouveau*).

Préparé à partir de :

Chlorure de l'acide allophanique.....	25 gr.
Benzène cristallisable................	100 cc.

et on ajoute lentement la solution suivante :

Phénol................................	30 gr.
Benzène cristallisable................	100 cc.

Purification : Par l'alcool à 95° bouillant.

Propriétés : Fines aiguilles soyeuses, grasses au toucher.

Point de fusion *instantanée* = 194°.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 15,5. — Trouvé : N 0/0, 15,7.

(31) LIEBIG et WOHLER (*loc. cit.*)

Les points de fusion que nous donnons à côté du point de fusion instantanée sont ceux indiqués par les différents auteurs ayant déjà préparé ces dérivés.

Ether allophanique du gaïacol $C^6H^4(OCH^3)O.CO.NH.CO.NH^3$ (*composé nouveau*).

Préparé comme le précédent en partant de :

Gaiacol cristallisé.................... 40 gr.

Propriétés : Fines aiguilles soyeuses.

Point de fusion *instantanée* = 200°.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 13,33. — Trouvé : N 0/0, 13,54.

Ether allophanique du guéthol $C^6H^4(OC^2H^5)O.CO.NH.CO\text{-}NH^2$ (*composé nouveau*).

Préparé comme le précédent en partant de :

Guéthol cristallisé .... 40 gr.

Propriétés : Fines aiguilles soyeuses.

Point de fusion *instantanée* = 212°.

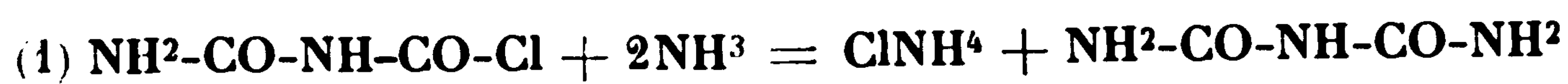
Combustion. — Calculé : C 0/0, 53,57 ; H 0/0, 5,35. — Trouvé : C 0/0, 53,02 ; H 0/0, 5,60.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 12,5. — Trouvé : N 0/0, 12,4.

II. — *Amides allophaniques des amines et des hydrazines.*

Amide allophanique de l'ammoniaque (*Biuret*) $NH^2.CO.NH.CO.NH^2$.

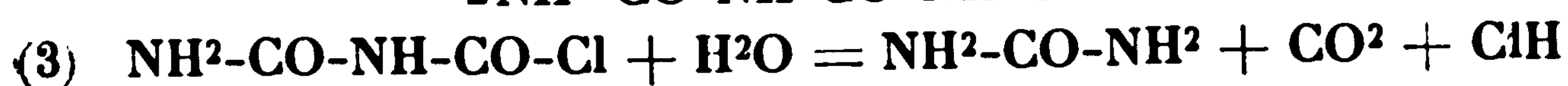
Préparé à partir de 10 gr. de chlorure de l'acide allophanique et de 200 cm³ d'ammoniaque à 25 0/0 ; on obtient en même temps de la carbonyldiurée et de l'urée passant en solution, suivant les réactions :



(1) $NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}Cl + 2NH^3 = ClNH^4 + NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$



(2) $3NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}Cl\ 5NH^3 = 3ClNH^4 + 2NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$



(3) $NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}Cl + H^2O = NH^2\text{-}CO\text{-}NH^2 + CO^2 + ClH$

Propriétés : Aiguilles brillantes.

Point de fusion *instantanée* = 192° [192° (32)].

Amide allophanique de l'iso-amylamine $\frac{CH^3}{CH^3}>CH.CH^2.CH^2.NH.CO.NH.CO.NH^2$ (*composé nouveau*).

Préparée en partant de 30 gr. d'iso-amylamine.

Propriétés : Petites aiguilles incolores.

Point de fusion *instantanée* = 118°.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 24,27. — Trouvé : N 0/0, 24,35.

Amide allophanique de la benzylamine $C^6H^5.CH^2NH.CO.NH.CO.NH^2$ (*composé nouveau*).

Préparée à partir de 50 gr. de benzylamine (P. E. = 184°).

Propriétés : Aiguilles incolores.

Point de fusion *instantanée* = 183°.

(32) WIEDMANN, *Liebig. Ann.*, 1848, t. 68, p. 323.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 21,76. — Trouvé : N 0/0, 21,90.

Amide allophanique de la phénylamine $C^6H^5NH.CO.NH.CO.NH^2$.

Préparée à partir de 45 gr. d'aniline pure (P. E. = 182°).

Propriétés : Fines aiguilles incolores.

Point de fusion *instantanée* = 168° [167° (33)].

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 23,46. — Trouvé : N 0/0, 23,42.

Amide allophanique de la p-chloro-phénylamine $C^6H^4(Cl)NH.CO.NH.CO.NH^2$ (*composé nouveau*).

Préparée à partir de 65 gr. de *p*-chloraniline (P. F. = 70°) dissous dans 100 cm^3 de benzine cristallisable.

Propriétés : Fines aiguilles légèrement colorées en rose.

Point de fusion *instantanée* = 212°.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 19,67. — Trouvé : N 0/0, 20,24.

Amide allophanique de l'o-toluidine $C^6H^4(CH^3).NH.CO.NH.CONH^2$.

Préparée à partir de 80 gr. d'*o*-toluidine (P. E. = 198°).

Propriétés : Aiguilles incolores.

Point de fusion *instantanée* = 180° [180° (34)].

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 21,76. — Trouvé : N 0/0, 21,90.

Amide allophanique de la m-toluidine (*composé nouveau*).

Préparée à partir de 40 gr. de *m*-toluidine (P. E. = 200°).

Propriétés : Petites aiguilles incolores.

Point de fusion *instantanée* = 165°.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 21,76. — Trouvé : N 0/0, 21,70.

Amide allophanique de la p-toluidine.

Préparée à partir de 40 gr. de *p*-toluidine (P. F. = 42°).

Propriétés : Petites aiguilles incolores.

Point de fusion *instantanée* = 215° [194° (35)].

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 21,76. — Trouvé : N 0/0, 21,84.

Amide allophanique de l'α-naphtylamine $C^{10}H^7NH.CO.NH.CO.NH^2$.

Préparée à partir de 40 gr. d'α-naphtylamine (P. F. = 50°).

Propriétés : Cristaux légèrement colorés.

Point de fusion *instantanée* = 259° [211° (36)].

Amide allophanique de la β-naphtylamine.

Préparée à partir de 40 gr. de β-naphtylamine (P. F. = 112°).

Propriétés : Aiguilles incolores.

Point de fusion *instantanée* = 230° [203° (37)].

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 18,34. — Trouvé : N 0/0, 18,15.

(33) Hofmann, *D. ch. G.*, 1871, t. 4, p. 265.
(34) Pickard et ses collaborateurs, *Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 1571.
(35) Pickard et Carter, *Chem. Soc.*, 1901, t. 79, p. 844.
(36) Pickard et Carter *loc. cit.*
(37) *Ibid.*

Amide allophanique de la cyclohexylamine $C^6H^{11}NH.CO.NH.CO.NH^2$ (*composé nouveau*).

Préparée à partir de 40 gr. de cyclohexylamine (P. E. = 131°) obtenue par réduction de l'oxime correspondante.

Propriétés : Aiguilles incolores.

Point de fusion *instantanée* = 195°.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 22,70. — Trouvé : N 0/0, 22,51.

Amide allophanique de la méthylphénylamine $C^6H^5CH^3N.CO.NH.CO.NH^2$ (*composé nouveau*).

Préparée à partir de 65 gr. de méthylaniline (P. E. = 192-194°).

Propriétés : Aiguilles incolores.

Point de fusion *instantanée* = 168°.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 21,76. — Trouvé : N 0/0, 21,87.

Amide allophanique de la phénylhydrazine $C^6H^5NH.NH.CO.NH.CO.NH^2$ (*composé nouveau*).

Préparée à partir de 90 gr. de phénylhydrazine pure (P. E. = 242°).

Propriétés : Cristaux incolores ou légèrement jaunâtres.

Point de fusion *instantanée* = 217°.

Soluble dans ClH.

Réduit la liqueur de Fehling.

Dosage de l'azote (*Dumas*). — Calculé : N 0/0, 28,88. — Trouvé : N 0/0, 28,84.

III. *Action de la chaleur sur les amides allophaniques.*

Les amides allophaniques que nous avons étudiées ont été soumises à l'action de la chaleur pendant un espace de temps variant de cinq minutes à une demi-heure.

Dès que la température devient suffisante, le produit commence à fondre puis dégage de l'ammoniaque et se solidifie de nouveau.

Après refroidissement la masse est épuisée plusieurs fois par l'alcool à 95° bouillant; les urées sont obtenues par refroidissement des solutions alcooliques et le résidu insoluble est constitué par de l'acide cyanurique.

Avec l'amide allophanique de la phénylhydrazine on n'obtient pas de résidu insoluble, nous n'avons observé qu'un dégagement d'ammoniaque et la masse refroidie était entièrement soluble dans l'alcool bouillant.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant (p. 602).

Identification des produits de décomposition.

1° *Acide cyanurique.* — Le résidu repris par la lessive de soude diluée puis précipité par addition d'acide chlorhydrique donne de l'acide cyanurique que nous avons identifié à l'aide des réactions suivantes :

1° Sublimation sans fusion ;

2° Insolubilité dans l'acide acétique cristallisable;

3° Pas de dégagement d'azote par l'hypobromite de sodium en solution alcaline;

Décomposition des amides allophaniques par la chaleur.

Amides allophaniques	P. F. (inst.)	Durée de chauffage	Température de décomposition	Produits isolés	P. F. des urées obtenues
Ammoniaque (Biuret).	192°	10 min.	195°-205°	Acide cyanurique + urée + ammélide (38)	132°
iso-Amylamine	118	5 —	130°	— — + isoamylurée	150
Benzylamine..........	184	5 —	190	— — + monobenzylurée	147
Phénylamine..........	168	5 —	200	— — + monophénylurée	147
		1/2 heure	220	— — + diphénylurée sym.	230
p-Chloro-phénylamine.	212	1/2 —	250	— — + di-*p*-chlorophénylurée sym.	270
o-Toluidine...........	180	1/2 —	230	— — + *o*, *o*-ditolylurée sym.	250
m-Toluidine..........	165	1/2 —	220	— — + *m*, *m*-ditolylurée sym.	217
p-Toluidine...........	215	5 min,	225	— — + *p*-monotolylurée	172
		1/2 heure	240	— — + *p*, *p*-ditolylurée sym.	257
α-Naphtylamine.......	259	1/4 d'heure	265	— — + α-mononaphtylurée	215
β-Naphtylamine.......	230	1/4 —	240	— — + β-mononaphtylurée	219°-220°
Cyclohexylamine......	195	5 min.	200	— — + monocyclohexylurée	196°
Méthylphénylamine ...	168	1/2 heure	210	— — + diméthylphénylurée sym.	
Phénylhydrazine......	217	1/4 d'heure	225	Phénylurazol (P.F. = 267°)	

(38) Werner (E. A.), *Chem. Soc.*, 1918, t. 103, p. 2279.

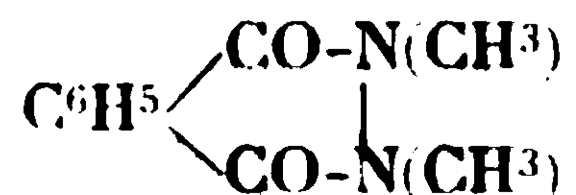
4° Précipitation de cyanurate de baryum insoluble par addition d'une solution de chlorure de baryum à 10 0/0 à une solution de l'acide dans l'ammoniaque diluée.

Dosage d'azote par la méthode de *Dumas*. — Calculé : N 0/0, 32,55. — Trouvé : N 0/0, 32,70).

2° *Urées mono- et di-substituées*. — L'identification a été faite au moyen du point de fusion et du dosage de l'azote dans chaque composé.

3° *Phénylurazol*. — Nous avons préparé du phénylurazol à partir de l'urée et de la phénylhydrazine, suivant la méthode indiquée par Pinner (39) ; le produit obtenu et celui résultant de la pyrogénation de l'amide allophanique de la phénylhydrazine se sont montrés identiques.

L'identification a encore été complétée par la préparation de l'éther diméthylique de chacun de ces deux produits, suivant les indications de Pinner (40) : on place, dans un tube en verre fusible, le phénylurazol dissous dans l'alcool méthylique et on ajoute de la potasse caustique et de l'iodure de méthyle ; le tube scellé est maintenu au bain-marie bouillant pendant deux heures. On évapore l'alcool, on reprend par l'eau et on épuise par l'éther; la solution éthérée est ensuite concentrée puis additionnée d'une faible quantité de chloroforme et on filtre. Après addition d'éther de pétrole jusqu'à louche persistant on obtient, au bout de vingt-quatre heures des cristaux de l'éther diméthylique du phénylurazol :



Dans les deux cas nous avons été en présence d'un seul et même corps fondant à 88-89°.

Conclusions

1° La préparation des dérivés de l'acide allophanique (éthers et amides), à partir du chlorure de cet acide, constitue une méthode de choix permettant d'obtenir facilement ces composés avec d'excellents rendements, ce qui n'a jamais pu être réalisé en utilisant les nombreuses méthodes de préparation connues jusqu'ici, et particulièrement celle de Liebig et Wöhler, d'une part, et celle d'Hofman, d'autre part.

2° Tandis que les éthers allophaniques des alcools et des phénols se décomposent, sous l'action de l'action de la chaleur, en donnant de l'acide cyanurique et en régénérant l'alcool, le carbure éthylénique ou le phénol correspondants, les amides allophaniques, traitées dans les mêmes conditions, se décomposent de deux manières différentes suivant qu'elles dérivent des amines ou des hydrazines.

(39) *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 2358.
(40) *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 1223.

Les premières fondent puis donnent un dégagement d'ammoniaque en laissant un résidu constitué par un mélange d'acide cyanurique et d'urées mono et disubstituées correspondantes. Les autres donnent également un dégagement d'ammoniaque mais il y a uniquement cyclisation de la chaîne latérale conduisant à l'urazol monosubstitué correspondant, sans formation d'acide cyanurique.

(Faculté de Pharmacie de Paris,)

BIBLIOGRAPHIE.

AMATO (D.). — Azione del cianuro di potassio sull'acido bichloracetico. *Art.* : Azione del cianato potassico sull'alcoole aquoso. Ossia nuovo metodo di preparazione dell'ethere allofanico (*Gazz. chim. ital.*, 1873, t. **3**, p. 469–471).

BÉHAL (A.). — Sur l'isolement et la caractérisation des alcools à l'état d'allophanates (*Bull.*, 1919, t. **25**, p. 345-347).

BOUGAULT (J.) et LEBOUCQ (J.). — Action de la chaleur sur les amides allophaniques (*C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1406).

CAHOURS (A.). — Recherches sur de nouveaux dérivés propyliques (*C. R.*, 1873, t. **76**, p. 1383-1388).

CURTIUS (Th.) et HOCHSCHWENDER (K.). — Hydrazide und Azide des Oxalsare (*Journ. f. prakt. Chem.*, 1915, t. **91**, p. 415-442).

CURTIUS (Th.) et MULLER (C.). — Bildung von Allophansaûreester aus Oxysâureaziden (*D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2794-2799).

DAINS (F. B.), GREIDER (H. W.) et KIDWELL (C. H.). — The action of ammonia and amines on the substitued ureas and urethanes. I. Carbonyldiurethane (*Am. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 1004–1013).

DAINS (F. B.) et WERTHEIM (E.). — The action of ammonia and amines on the substitued ureas and urethanes. II. Allophanic Ester (*Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 2303-2309).

DAVIS (B. L.) et BLANCHARD (K. C.). — The dearrangement of nitrourea and its application in synthesis (*Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1790-1810).

DEBUS (H.)). — Ueber einige Zersetzungsproducte des Aethylbioxysulfocarbonats (*Liebigs Ann.*, 1850, t. **75**, p. 121-150).

DIELS (O.). Ueber den Stickstofftricarbonsaûreester und einige mit Natriumurethan ausgeführte Synthesen (*D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 736–748).

DIELS (O.) et NAWIASKY (P.). — Ueber die Ester der Stickstofftricarbonsaûre und einige âhmlich zusammengesetze Verbindungen (*D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 3672–3683).

DIELS (O.) et WOLF (B.). — Ueber Carboxäthylisocyanat (*D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 686-689).

EPHRAIM (F.). — Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid aul Urethan (*D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 776–782).

GATEWOOD (E. S.). — A third phenylbiuret (*Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 146-150).

GATTERMANN (L.). — Ueber Harnstoff chloride und deren synthetische Anwendung (*Liebigs Ann.*, 1888, t. **244**, p. 29-76).

HLASIWETZ (H.). — Ueber die Einvirkung des Oxaläthers auf den Harnstoff (*Liebigs Ann.*, 1865, t. **134**, p. 115-118).

HOFMANN (A W.). — Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther (*D. ch. G.*, 1868, t. **1**, p. 169-184).

HOFMANN (A. W.). — Ueber Biuret und verwandte Verbindungen (*D. ch. G.*, 1871, t. **4**, p. 262-269).

LIEBIG (J.) et WÖHLER (F.). — Untersuchungen über die Cyansäure (*Poggensdorfs Ann.*, 1830, t. **20**, p. 369-400).

LIEBIG (J.) et WÖHLER (F.). — Ueber die Einwirkung des Cyansäure auf Alkohol und auf Aldehyd (*Liebigs Ann.*, 1846, t. **59**, p. 291-300).

LOEB (M.). — Ueber Amidinderivate (*D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 2340-2344).

PICKARD (R. H.) et CARTER (W.). — Hydroxamides (*Chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 841-847).

PICKARD (R. H.), ALLEN (C.), BOWDLBR (W. A.) et CARTER (W.). — Hydroxamides. Part II. (*Chem. Soc.*, 1902, t. **81**, p. 1563-1575).

PINNER (A.). — Einwirkung von Harnstoff auf Phenylhydrazin (*D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 2358-2360).

PINNER (A.). — Einwirkung von Harnstoff auf Hydrazine (*D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 1219-1227).

RICHARDSON (Th.). — Zusammensetzung des Cyanmethylen-Aethers (*Liebigs Ann.*, 1837, t. **23**, p. 138-140).

ROSE (F.). — Ueber die Verbindungen des Eiweiss mit Metalloxyden (*Poggendorfs Ann.*, 1833, t. **28**, p. 132-142).

SAYTZEFF (A.). — Action du cyanate de potasse sur l'éther monochloracétique (*Bull.*, 1865, t. **3**, p. 350-356).

SCHIFF (H.). — Biuretreactionen (*D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 298-303).

SCHIFF (H.). — Phenylbiurete und Biuretreaction (*Liebigs Ann.*, 1907, t. **352**, p. 73-87).

SCHROETER (G.) et LEWINSKI (M.). — Ueber die Einwirkung des Thionylchlorids auf Carbaminsaüreester (*D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2171-2174).

TRAUBE (W.). -- Ueber einige Derivate der Allophansaüre (*D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 1572-1579).

TUTTLE (D. K.). — (*Jahresb.*, 1857, t. **10**, p. 451).

WERNBR (E. A.). — Mechanism of the decomposition of carbamide and biuret by heat, and the formation of amelide (*Chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 2275-2282).

WIEDMANN (O.). — Ueber die Einwirkung von Chlorameisensaüreäther auf die Amidooxypropylbenzoësäure (*D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 1303-1308).

WIEDMANN (O.). — Biuret. Zersetzungsproduct des Harnstoffs *Liebigs Ann.*, 1848, t. **68**, p. 323-326).

WILM (Th.) et WISCHIN (G.). — Synthese des Allophansaüreäthers (*Zeit. f. Chem.*, 1868, t. **11**, p. 5).

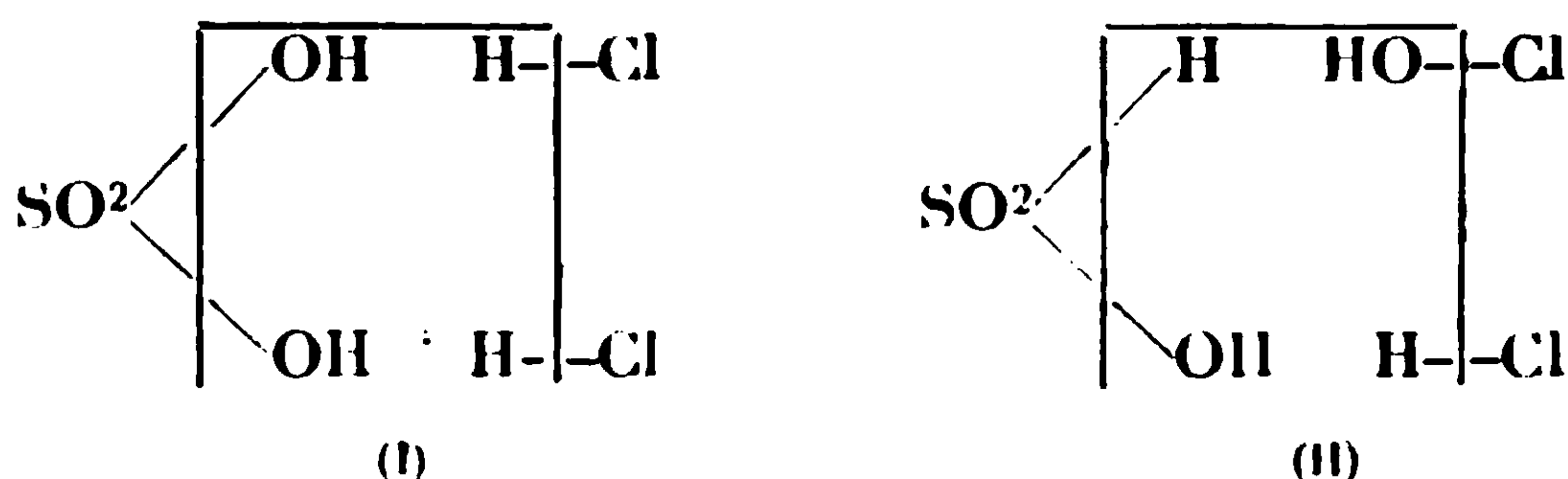
N° 64. — Hypoazotide et chlorure de sulfuryle; Nitrobenzènes et chlorure de sulfuryle; par M. BATTEGAY et L. DENIVELLE.

(2.5.1930.)

Dans une communication précédente (1), nous avons décrit sommairement l'action chlorurante intense exercée sur les dérivés nitrés du benzène par le chlorure de sulfuryle, capable dans certaines conditions, et en l'absence de tout catalyseur, d'éliminer les groupes nitro pourtant solidement liés au noyau benzénique.

Le chlorure de sulfuryle doit ce pouvoir chlorurant, à sa structure de produit d'association d'anhydride sulfureux et de chlore, qu'il libère facilement en présence de catalyseurs ou sous l'action de la chaleur.

Sa constitution lui permet, d'autre part, de se comporter, soit comme chlorure d'acide : dichlorure de l'acide sulfurique (I) ou chlorure de l'acide chlorosulfonique $Cl-SO^2Cl$, soit encore comme anhydride mixte des acides sulfureux, chlorhydrique et hypochloreux (II). Cette dernière conception, qui surprend à première

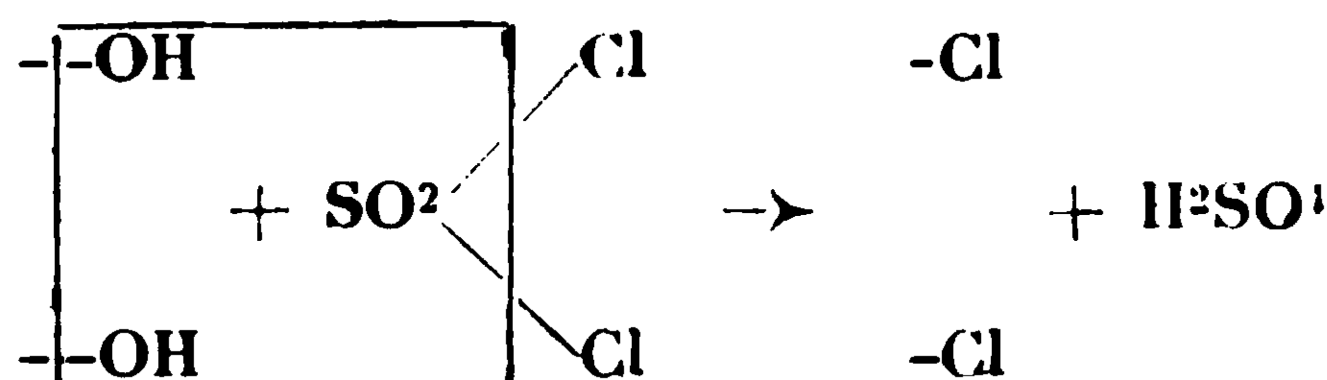


vue par la juxtaposition des acides sulfureux et hypochloreux dans la même molécule, semble pourtant correspondre à la réaction du chlorure de sulfuryle sur les aminophénols, réaction sur laquelle nous reviendrons plus loin. Remarquons d'ailleurs que cette réaction se passe en milieu anhydre et que dans ces conditions, une oxydation due à l'acide hypochloreux, malgré la présence d'anhydride sulfureux, n'est pas plus étonnante que l'action oxydante ou déshydrogénante attribuée au chlore en présence d'anhydride sulfureux.

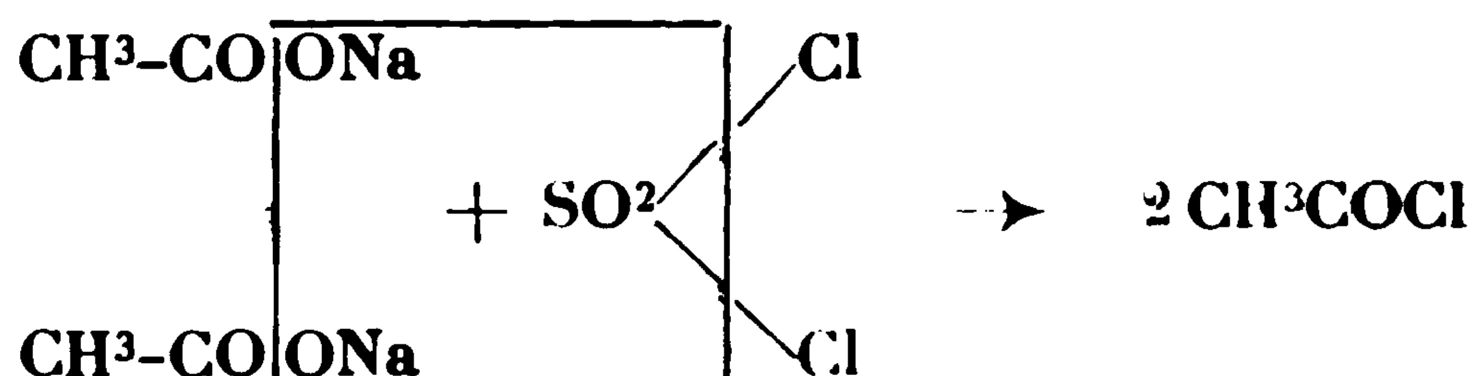
Lorsque le chlorure de sulfuryle agit comme dichlorure d'acide il est un déshydratant plutôt modéré, du moins à la température ordinaire, et cela, sans doute, par suite de sa stabilité relativement grande vis-à-vis de l'eau; la benzamide par exemple (3) n'est qu'imparfaitement déshydratée en benzonitrile.

La déshydratation est presque toujours accompagnée à chaud de chloruration, due à une double décomposition qu'on peut représenter par le schéma :

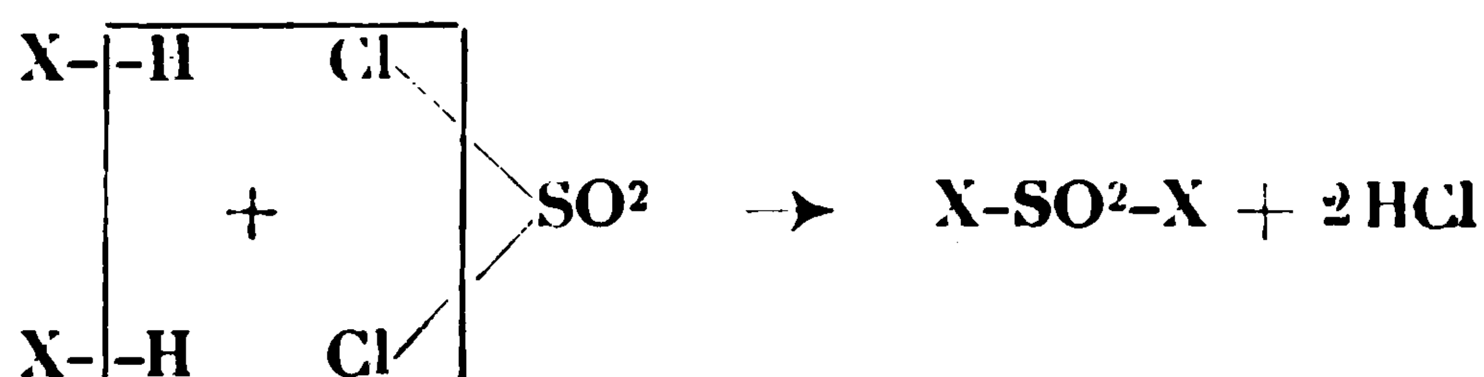
(1) *Bull. Soc. chim.*, 1929, p. 691 ; Thèse Léon Denivelle 1929, Strasbourg.
(2) Durrans, *Chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 44-49.
(3) Durrans, *loc. cit.*



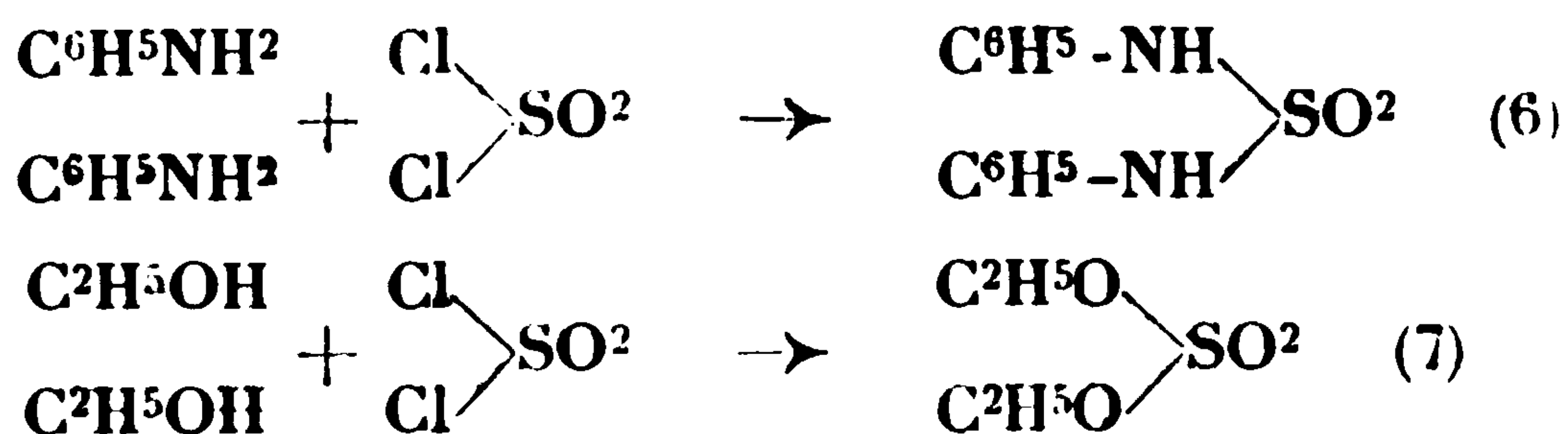
c'est ainsi que l'acide benzoïque (4) est transformé en chlorure de benzoyle et l'acétate (5) de sodium en chlorure d'acétyle :



Toutes ces réactions du chlorure de sulfuryle portent sur la fonction -COOH. Dans d'autres cas, c'est le groupe $SO^2 <$ qui entre dans la molécule soumise à l'action du chlorure de sulfuryle :



Cette réaction se produit, à basse température, avec des amines et des alcools :



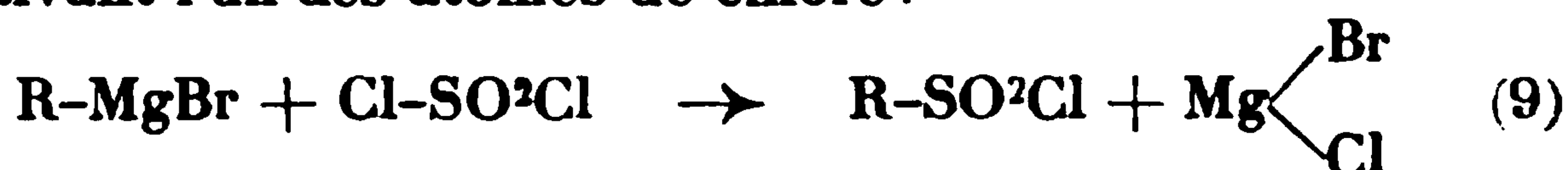
L'allure du chlorure de sulfuryle en tant que chlorure de l'acide chlorosulfonique se manifeste, d'une part, lors de réactions effectuées à une température suffisamment basse pour que la dissociation soit refoulée, par exemple, dans la formation du chlorure de l'acide éthylsulfurique (8) :



et, d'autre part, en présence de chlorure d'aluminium ou de com-

(4) DURRANS, *loc. cit.*
(5) HAUSLER, Mc LANG, *Chem. Trade Journ.*, t. 76, p. 787.
(6) WOHL, *D. ch. G.*, 1910, t. 43, p. 3294.
(7) BEHREND, *Journ. prakt.* (2), t. 15, p. 28.
(8) BEHREND, *Journ. prakt.* (2), t. 15, p. 28. — BUSHONO, *Am.*, t. 30, p. 244. — WILLCOX, *Am*, t. 32, p. 450. — STEINKOPF, MIEG, HEROLD, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1144.

posés organométalliques qui paraissent déséquilibrer la molécule en activant l'un des atomes de chlore :



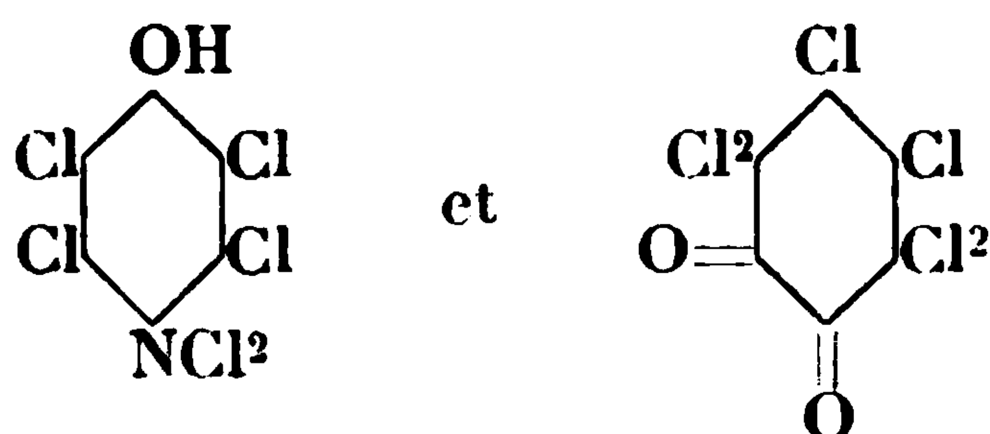
$$R\text{-}MgBr + Cl\text{-}SO^2Cl \rightarrow R\text{-}SO^2Cl + Mg\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix} \quad (9)$$



$$C^6H^6 + AlCl^3 + SO^2Cl^2 \rightarrow C^6H^5SO^2Cl \quad (10)$$

Dans cette dernière réaction, il se forme également de l'acide benzènesulfinique et du chlorobenzène, dus à des réactions de Friedel et Crafts entre le benzène et les produits de dissociation de SO^2Cl^2.

Nous avons mentionné plus haut l'action particulière du chlorure de sulfuryle sur les aminophénols (11) conduisant, respectivement avec les isomères o. et *p.*, aux composés :



On peut expliquer la formation de la chloramine et celle du produit d'oxydation en adoptant le point de vue déjà indiqué, qui considère le chlorure de sulfuryle comme un anhydride mixte des acides sulfureux, chlorhydrique et hypochloreux. Cette hypothèse demande toutefois à être étayée par d'autres faits expérimentaux ; c'est un problème que nous nous sommes posés afin de le rapprocher de la conception des auteurs de la réaction qui n'y voient qu'un simple processus de chloruration.

C'est d'ailleurs en qualité d'agent chlorurant que l'emploi du chlorure de sulfuryle est de beaucoup le plus fréquent ; sa dissociation facile, qu'on favorise toujours par une élévation de température, en fait un agent chlorurant particulièrement maniable. Ses applications deviennent de plus en plus nombreuses et beaucoup d'entre elles sont entrées dans le domaine pratique (12).

(9) Oddo-Atti, *R. Aç. dei Lincei* (5), 1905, t. 141, p. 169; 1905, t. 101, p. 1145. — Cherbuliez, *Helv. chim. Acta*, 1911, t. 6, p. 249.

(10) Töhl, Eberhard, *D. ch. G.* (18), t. 26, p. 2921. — Bœseken, *R.*, 1911, t. 30, p. 381.

(11) Eller et Klemm, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 217-224. — Eller et Lorentz, *D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 494.

(12) C'est ainsi que l'acide acétique glacial est transformé à 115-120° en acide monochloracétique (Wohl, D. R. P. 146796), le phénol et le métacrésol conduisent au parachlorphénol et *p*-chlormétacrésol (Peratoner, Condorelli, *G.* 24, t. 1, p. 238. — Durrans, *Chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 44). Dans la série de l'anthraquinone notamment, de nombreuses chlorurations ont été brevetées tant à partir de méthyl et d'oxyanthraquinone, qu'à partir d'aminoanthraquinone (Ullmann, *D. ch. G.*, 1913, t. 49, p. 737. — Agfa, D. R. P. 269249, 293156. — B. A. S. F., Frdl. 1905, p. 171, D. R. P. 216715. — Ullmann, Conzetti, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 829. — By D. R. P. 114779. — B. A. S. F., Frdl., 1908, p. 228 D. R. P. 158951 — Frdl., 1907, p. 229, D. R. P. 199758). On opère généralement en pré-

Le chlorure de sulfuryle y agit comme un agent chlorurant doué d'une activité facile à régler. il présente l'avantage supplémentaire de ne pas déplacer les substituants déjà existants.

Toutefois dans le cas des nitrobenzènes et dans nos conditions opératoires, chauffage en tube scellé de leur solution dans SO^2Cl^2, celui-ci manifeste une activité hors de pair avec celle que nous signalions précédemment puisqu'il transforme les *m*-trinitro (13) et dinitrobenzène en hexachlorobenzène, le mononitrobenzène (14) en un mélange de 1.2.4.5-tétrachloro et pentachlorobenzène, malgré l'immobilité typique des groupes nitro dans les molécules d'où ils sont détachés.

Ces groupes nitro, au contact de chlore, anhydride sulfureux et chlorure de sulfuryle sous pression, donnent une série de réactions dans lesquelles prennent naissance des vapeurs nitreuses, des chlorures de nitrosyle et de nitryle ainsi qu'un corps présentant l'allure réactionnelle du sulfate acide ou du pyrosulfate de nitrosyle. C'est pour éclaircir le mécanisme de ces réactions que nous avons entrepris de nouveaux essais relatifs à l'étude du système réactionnel chlorure de sulfuryle-hypoazotide.

Nous sommes en présence dans ce système, d'une part, de N^2O^4 et SO^2Cl^2 et d'autre part de NO^2, SO^2 et Cl^2 en quantités croissant avec l'élévation de la température. Chlore et hypoazotide réagissent en formant divers composés parmi lesquels, seuls le chlorure de nitrosyle NOCl et le chlorure de nitryle NO^2Cl constituent des individus chimiques définis. Quant à l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hypoazotide, elle n'a été définitivement éclaircie que par les travaux de Briner. Rappelons que La Provostaye (15) avait mis en contact ces deux substances à l'état liquide et avait isolé un produit de formule globale $N^2S^2O^9$. Lunge et Berl (16) dans l'un des

sence de solvants tels que nitrobenzène, tétrachlorure de carbone, benzène, à des températures échelonnées entre 70 et 180° On obtient de bons résultats également dans le cas de l'indanthrène et pour quelques termes de la série de l'indigo (B. A. S. F., D. R. P. 157449, 188951, 271570. — M. L. B., D. R. P. 168683. — By, D. R. P. 245794). Récemment la méthode a été appliquée avec succès à des naphtoquinoneoximes (Marschalk, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 1365).

(13) 0gr,5 de trinitrobenzène symétrique sont dissous dans 5 gr. de chlorure de sulfuryle et sont chauffés en tube scellé à 200° pendant 6 heures. Le tube refroidi contient une masse cristalline et un gaz jaune rouge. A l'ouverture du tube il y a départ de chlore, de gaz sulfureux et de vapeurs nitreuses. Le résidu est constitué par des cristaux blancs, enrobés dans un corps qui disparaît au contact de l'eau avec formation de vapeurs nitreuses et d'acide sulfurique. Ce résidu, lavé et séché fond à 205°. Il est exempt d'azote. Recristallisé du benzène il fond à 225°. Les dosages de chlore, voir thèse Denivelle, démontrent qu'on est en présence d'hexachlorobenzène. Même résultat dans le cas du *m*-dinitrobenzène.

(14) Le mononitrobenzène, dans les mêmes conditions, conduit à un produit qui, soumis à une cristallisation fractionnée de l'alcool éthylique, apparaît comme un mélange de 1.2.4.5-tétrachloro, P. F. 137-138° et pentachlorobenzène, P. F. 85-86°.

(15) *Ann. chim. phys.* (2), 1840, t. **73**, p. 372.

(16) *Zeit. angew, Chem.*, 1906, t. **19**, p. 890.

nombreux articles qu'ils ont consacré à la théorie de formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, mentionnent l'obtention à basse température d'un corps blanc qu'ils considèrent comme étant de l'acide nitrosylsufurique. Manchot (17) et ses collaborateurs obtinrent en opérant à 160° un corps de formule brute NS^2O^7 qui prend également naissance par action de l'anhydride sulfurique sur le bioxyde d'azote (NO). Dans un travail paru en 1928, Briner et Lunge (18) reprirent l'étude systématique et complète des réactions entre hypoazotide et anhydride sulfureux tant en phase liquide qu'en phase gazeuse, à froid et à température élevée; ils isolèrent dans tous les cas le composé $N^2S^2O^9$ qu'ils considèrent comme étant l'anhydride de l'acide nitrosylsulfurique.

De nouveaux travaux de Manchot et Schmid (19) confirment ces résultats.

La connaissance des différentes réactions entre SO^2, NO^2 et Cl^2 nous a guidés lors de l'identification des produits formés et du mécanisme de réaction entre SO^2Cl^2 et N^2O^4.

Le résultat de nos différents essais se résume comme suit : 1° Le chlorure de sulfuryle maintenu au contact d'hypoazotide (20) en tube fermé, pendant plusieurs mois à température ordinaire, ne subit aucune altération;

2° Le résultat reste le même en effectuant cet essai en présence de chlorure d'aluminium; celui-ci, contrairement à ce qu'on pourrait supposer. ne suffit pas pour déclancher une réaction ;

3° En chauffant en tube scellé à 180°, réaction complexe conduisant principalement au chlorure de nitrosyle et au composé $N^2S^2O^9$, anhydride de l'acide nitrosylsulfurique;

4° En opérant dans les mêmes conditions, mais en remplaçant l'hypoazotide par des nitrites en excès, de façon à bloquer les atomes de chlore sous forme de chlorures métalliques, formation du même composé $N^2S^2O^9$ et absence de chlorure de nitrosyle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous décrirons en détail les deux derniers essais qui ont été conduits de la manière suivante :

Les mélanges en proportions variables de chlorure de sulfuryle et d'hypoazotide sont chauffés pendant 6 h. à 180°. Après chauffage les parois du tube à réaction sont toujours couvertes de cristallisation arborescentes blanc-neige. Au fond du tube se trouve un liquide rouge surmonté d'une atmosphère dont la couleur varie du vert au brun suivant les proportions respectives d'hypoazotide et de chlorure de sulfuryle engagés. Le tube, préalablement refroidi dans un mélange réfrigérant, est ouvert et mis immédiatement en

(17) *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 2672.
(18) *Chem. Helv. Ac.*, 1928, t. **11**, p. 1125.
(19) *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 1261.
(20) L'hypoazotide employé est obtenu, suivant les indications de Battegay et Rasouméieff, en oxydant les vapeurs nitreuses formées par réduction d'acide nitrique à l'aide d'oxyde arsénieux; le liquide est conservé sur le pentoxyde de phosphore en tube scellé.

communication avec la trompe à vide jusqu'à disparition complète des gaz colorés. L'analyse du produit blanc a été faite en pesant rapidement 3 prises d'essai, dans des récipients fermant hermétiquement vu l'extrême hygroscopicité du produit.

a) Une de ces prises est additionnée d'eau et on y dose les sulfates :

Substance pesée	= 0gr,2298
$BaSO^4$ pesé	= 0gr,448
S trouvé	= 26,88 0/0
S calculé (pour $N^2S^2O^9$)	= 27,12 0/0

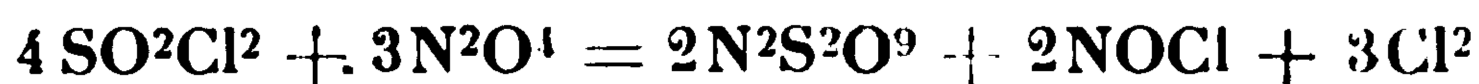
b) L'autre, est dissoute dans l'acide sulfurique 100 0/0 et sert à un dosage d'oxyde d'azote au nitromètre :

Vol. NO mesuré	30cc,62 p = 749 mm.	t = 15°
N trouvé	= 11,79 0/0	
N calculé (pour $N^2S^2O^9$)	= 11,86 0/0	

c) La dernière est introduite dans de l'eau oxygénée 6 0/0, contenue dans un vase conique fermé par un bouchon rodé; les matières nitreuses sont oxydées et on précipite les nitrates formés au formiate de nitron. Le pourcentage d'azote trouvé permet de contrôler le résultat précédent :

Substance pesée	0gr,277
Nitrate de nitron pesé	0gr,876
N trouvé	11,76 0/0
N calculé (pour $N^2S^2O^9$)	= 11,86 0/0

Les pourcentages d'azote et de soufre trouvés, correspondent exactement à la formule brute $N^2S^2O^9$. Nous avons constaté, d'autre part, que la quantité de composé $N^2S^2O^9$ formée, calculée sur le chlorure de sulfuryle engagé, est quantitative lorsque le poids d'hypoazotide est égal ou dépasse la proportion de 3 mol. N^2O^4 pour 4 mol. SO^2Cl^2, de telle sorte que l'ensemble des réactions peut se résumer de la manière suivante :

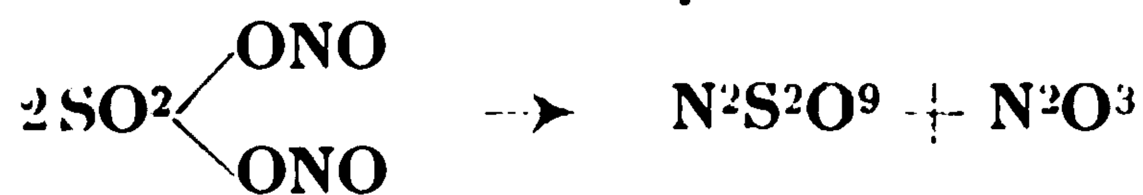


$$4\,SO^2Cl^2 + 3N^2O^4 = 2N^2S^2O^9 + 2NOCl + 3Cl^2$$

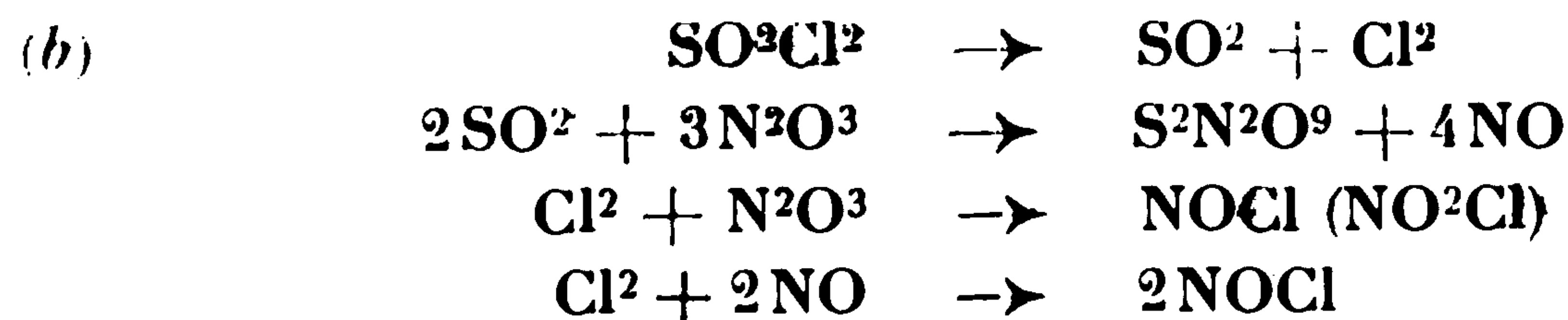
Dans une autre série d'essais, où nous avons mis en contact des nitrites avec le chlorure de sulfuryle, nous avons pu suivre plus facilement la réaction par le fait que les atomes de chlore étaient bloqués, totalement ou partiellement, sous forme de sels métalliques. En présence d'un gros excès de sulfuryle, la réaction s'interprète par les équations :



(*a*) $$SO^2Cl^2 + 2AgNO^2 \rightarrow 2AgCl + SO^2(ONO)^2$$



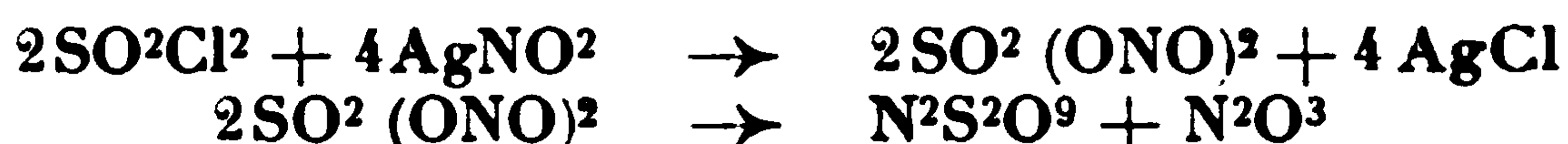
$$2SO^2\langle{}^{ONO}_{ONO} \rightarrow N^2S^2O^9 + N^2O^3$$



(*b*) $$SO^2Cl^2 \rightarrow SO^2 + Cl^2$$
$$2SO^2 + 3N^2O^3 \rightarrow S^2N^2O^9 + 4NO$$
$$Cl^2 + N^2O^3 \rightarrow NOCl\ (NO^2Cl)$$
$$Cl^2 + 2NO \rightarrow 2NOCl$$

qui mènent à : $N^2S^2O^9$, NOCl, SO^2 et Cl^2, ce qui est confirmé par l'expérience.

D'autre part, cette hypothèse est vérifiée lorsqu'on opère avec un gros excès de nitrite. Il ne se forme plus, dans ce cas, comme on pouvait le prévoir, du chlorure de nitrosyle, mais seulement de l'anhydride azoteux, lequel apparaît sous forme d'un liquide bleu par refroidissement du tube :



$$2SO^2Cl^2 + 4AgNO^2 \rightarrow 2SO^2(ONO)^2 + 4AgCl$$
$$2SO^2(ONO)^2 \rightarrow N^2S^2O^9 + N^2O^3$$

L'étude que nous avons faite, établit le mécanisme de réaction qui peut se produire entre hypoazotide et chlorure de sulfuryle. Elle nous permet d'autre part de nous représenter le processus qui intervient dans la transformation des nitrobenzènes en halogénobenzènes. Toutefois dans ce cas, la présence des atomes d'hydrogène éliminés par Cl vient compliquer les réactions entre NO^2 et SO^2 qui mènent finalement dans ces conditions à l'acide nitrosylsulfurique et non au pyrosulfate de nitrosyle $N^2S^2O^9$.

N° 65. — Sur la décomposition du dichloro-iodure de phényle (II) ; par MM. Enrique V. ZAPPI et Venancio DEULOFEU.

(20.12.1929.)

Dans la première partie de notre investigation (1) nous avons supposé que la décomposition du dichloro-iodure de phényle par l'alcool allylique était analogue à celle que produit l'action de la chaleur, tout en nous basant sur les chiffres que donnait le dosage de HCl dégagé, chiffres du même ordre de ceux trouvés par Caldwell et Werner (2) pour la décomposition thermique et aussi en considérant que la réaction se produit avec un grand dégagement de chaleur.

Malgré cela, nous avons constaté maintenant que, s'il y a bien production d'iodobenzène, l'on trouve seulement de petites quantités de *p*-chloro-iodobenzène.

Donc, la réaction de transposition (I) :



$$\text{(I)} \qquad C^6H^5ICl^2 \rightarrow HCl + C^6H^5ICl$$

est à écarter, mais, d'où provient alors le HCl qui se dégage en proportions si voisines de celles que demande la réaction (I) ?

Evidemment du Cl dégagé par l'autre décomposition simultanée (II)



$$\text{(II)} \qquad C^6H^5ICl^2 \rightarrow Cl^2 + C^6H^5I$$

qui donne une réaction de substitution, une véritable réaction d'oxydation de l'alcool allylique.

Parmi les produits de la réaction nous avons trouvé des substances qui montrent très intensément la réaction de Powick (3)

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 848.
(2) *Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 529.
(3) *Industr. Eng. Chem.*, 1923, t. 15, p. 66.

qui est caractéristique de l'acroléine et de l'aldéhyde épihydrinique, mais qui pourrait aussi être fournie par quelque acétal produit par l'action oxydante du Cl sur l'alcool allylique.

D'autre part, si l'on dose la quantité de double liaison avant et après la réaction, on trouve une diminution plus grande que celle qui devrait correspondre aux quantités de HCl dosé.

Celà vient confirmer encore une fois que nous nous trouvons devant une réaction quantitativement différente de celle de Cadwell et Werner, en ce sens que la plus grande partie du dichloroiodure de phényle, se décompose suivant l'équation (II) et seulement une petite quantité donne la transposition (I).

Partie expérimentale.

Essais de décomposition du dichloro-IPh par l'alcool allylique seul ou en présence de dissolvants. Nous avons adopté une technique générale commune qui consiste à mélanger les quantités pesées des réactifs seuls ou avec des dissolvants et à abandonner le tout jusqu'à réaction accomplie. Il n'est pas possible de séparer les produits de la réaction par une simple distillation, il convient mieux de les entraîner par la vapeur d'eau; séparer l'huile qui se dépose et la fractionner.

Essais effectués.

1.	1 mol. dichloro-IPh	1/2 mol. allylique	
2.	1 — —	1 — —	
3.	1 — —	1 — —	en solution $CHCl^3$
4.	1 — —	1 — —	en solution CCl^4
5.	1 — —	1 — —	en solution EtOH
6.	1 — —	2 — —	
7.	Décomposition thermique selon Caldwell et Werner		

Quand l'alcool allylique est tout seul, la réaction se manifeste et se termine énergiquement après quelques moments, avec développement de chaleur et aussi production d'abondantes vapeurs de HCl. En présence d'alcool éthylique la température monta de 20° jusqu'à 40° et à ce moment on arrêta l'élévation de température en refroidissant le ballon où s'opère la réaction.

Après l'entraînement à la vapeur d'eau, l'on récupère 70-85 0/0 de l'iodobenzène qui devrait se produire, en fractionnant l'huile entraînée. La portion bouillant au-dessus de 190° est petite.

De 30gr,7 d'huile on obtint seulement 1gr,9 bouillant au-dessus de 205°.

Analyse. — Fraction 186-188°. Subst., 0gr,1628 donnèrent 0gr,1880 de AgI. — Trouvé : I 0/0, 62,4. — Calculé pour C^6H^5I · I 0/0, 62,2.

Fraction P. E. > 205°. Subst., 0gr,3078 donnèrent 0gr,3654 de AgI, AgCl. Calculé pour C^6H^5I : 0gr,3546. — Calculé pour C^6H^8ICl : 0gr,4884. — Trouvé pour le mélange : C^6H^5I : 91 0/0 ; C^6H^8ICl : 9 0/0.

Toutes les eaux de distillation donnèrent lentement la réaction de Schiff des aldéhydes, mais rapidement celles de Powick (3) spéciale pour l'acroléine ou l'aldéhyde épihydrinique.

Pour être sûrs de nos procédés de séparation nous répétâmes la décomposition du dichloro-IPh suivant Caidweil et Werner (2) en chauffant au bain d'huile, dans un ballon ouvert, 13gr,5 de dichloro-IPh (1/20 mol.) jusqu'à cessation du dégagement de Cl et de HCl. Le produit entraîné par la vapeur d'eau donna 8gr,7 d'un liquide qui fractionné se dédoubla en deux portions P. Eb. = 188-190° et, abondamment, jusqu'à 235°. Cette dernière fraction cristallisa par refroidissement et les cristaux fondaient à 56°, P. F. du *p*-chloro-iodobenzène.

CONCLUSIONS.

1. La décomposition du dichloro-iodure de phényle par l'alcool allylique est une réaction différente de celle qui est produite par la chaleur, malgré la similitude des chiffres qui mesurent la quantité de HCl dégagé.

2. Parmi les produits de la réaction il se forme des composés d'oxydation de l'alcool allylique qui donnent les réactions des aldéhydes.

Laboratorio de Quimica Organica
Catedra del Dr. Zappi
Facultad de Ciencias Exactas, Buenos-Aires (Argentina).

N° 66. — Déshydratation par la potasse du groupement éthylol contigu au noyau benzénique. III. Déshydratation des α.α'-alcoylaryléthanols; par Sébastien SABETAY.

(3.4.1930.)

Dans deux notes antérieures (1) nous avons montré que chaque fois qu'on distille un corps possédant un groupement éthylolique contigu au noyau benzénique sur de la potasse anhydre on obtient le carbure correspondant. Nous avons expliqué cette réaction par la grande tendance de formation de doubles liaisons actuellement conjuguées, les atomes d'hydrogène contigus au noyau benzénique étant rendus plus mobiles. Considérant divers alcools primaires, secondaires et tertiaires, nous avons montré qu'on possède dans la distillation sur la potasse, un indice sûr de la présence d'un groupe éthylolique voisin d'un noyau benzénique : les alcools secondaires et tertiaires étant, contrairement à la règle générale, beaucoup plus stables par rapport à la potasse que les α-aryléthanols. L'alcool phényléthylique primaire se déshydratant par la potasse aisément, contrairement à son isomère l'alcool phényléthylique secondaire, on est, à notre connaissance, en présence du premier exemple d'un réactif déshydratant plus facilement l'alcool primaire que l'isomère secondaire. Nous avons poursuivi dans nos travaux sur la déshydratation par la potasse trois points de vue différents :

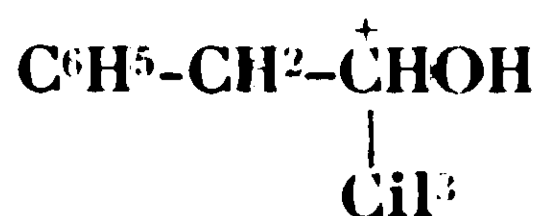
a) La préparation facile de carbures non saturés tels que le styrolène, pour laquelle nous avons donné un mode opératoire très simple ; *b*) la préparation de dérivés vinylés peu ou point connus,

(1) S. SABETAY, *Bull. Soc. chim.* (4), 1929, t. 45, p, 69. — S. SABETAY et TCHANG MINTSOU *Bull. Soc. chim.* (4), 1929, t. 45, p. 842.

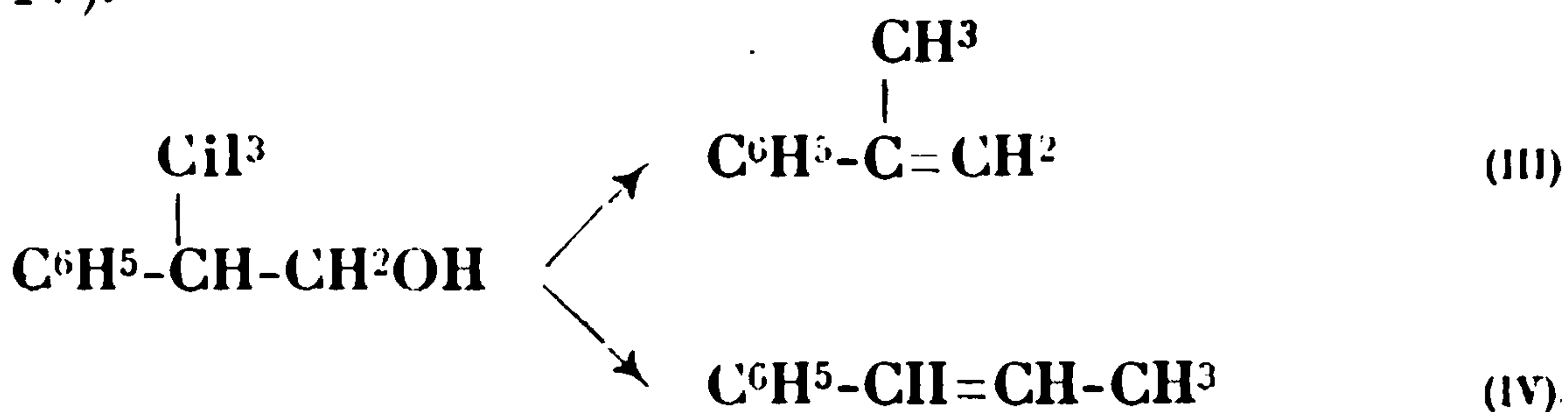
comme c'est le cas des amino-styrolènes et des polyènes aromatiques (polyvinylbenzènes) (2); *c*) des procédés analytiques permettant de faciliter la détection et l'identification de certains alcools, comme par exemple l'alcool phényléthylique primaire (3) dont on connaît le rôle important en parfumerie.

Parmi les homologues immédiatement supérieurs de l'alcool β-phényléthylique, l'alcool hydratropique (α-méthyl-β-phényl-éthylique (I)) et le méthylbenzylcarbinol (alcool β-méthyl-β-phényléthylique (II)) commencent à trouver emploi dans les mélanges des parfumeurs. Leur détection rapide nous intéressant particu-





lièrement, nous avons pensé que la déshydratation par la potasse pourra nous fournir un moyen d'identification sélectif. L'alcool hydratropique, décrit pour la première fois par M. Tiffeneau (4), se prépare facilement par réduction ménagée de l'aldéhyde correspondante. La déshydratation de l'alcool hydratropique n'a fait l'objet que d'un seul travail. Mme Ramart-Lucas et Mlle P. Amagat (5), qui ont édifié tout une série d'alcoyl-aryléthanols et les ont soumis à l'action de la terre d'infusoires à chaud (porosite de Fourneau) ont réussi à déshydrater l'alcool hydratropique et ses homologues; mais au lieu d'obtenir le carbure normal, l'α-méthylstyrolène (III) elles ont obtenu un mélange dans lequel dominait le carbure de transposition, le β-méthylstyrolène (propénylbenzène IV).



Nous pensons qu'il s'agit moins « d'une influence que les radicaux arylés exercent sur le sens de la réaction » que d'une réaction secondaire, la température transposant le carbure normal qui se formerait en première étape. Distillé sur de la potasse anhydre l'alcool hydratropique perd une molécule d'eau et se transforme en majeure partie en α-méthylstyrolène que nous avons caractérisé par ses constantes, par son dérivé dibromé liquide et par comparaison avec deux échantillons préparés à partir du diméthylphénylcarbinol $C^6H^5COH(CH^3)^2$, par déshydratation, soit à l'anhydride acétique, soit au moyen de la porosite de Fourneau. Au point de

(2) Travaux en cours.
(3) S. Sabetay, *Ann. chim. Analyt.*, 1929, t. 11, n° 7, p. 193-195.
(4) M. Tiffeneau, *Ann. chim. phys.* (8), 1907, t. 10, p. 352.
(5) Mme Ramart-Lucas et Mlle P. Amagat, *Ann. chim. phys.* (10), 1927, t. 8, p. 263.

vue pratique le procédé de Fourneau constitue sans doute le meilleur procédé de déshydratation, tant à cause de sa simplicité d'exécution, que par ses excellents rendements qui, dans beaucoup de cas, sont presque quantitatifs (6).

Il n'est pas sans intérêt de constater que la potasse, agent isomérisant envers les doubles liaisons, est inoffensive dans le cas de l'alcool hydratropique et de ses homologues, car, contrairement à ce qu'on aurait pu prévoir, aucune transposition n'a eu lieu. L'homologue supérieur de l'alcool hydratropique, l'alcool α-éthyl-β-phényléthylique a été également déshydraté par Mme Ramart-Lucas et Mlle Amagat au moyen de la porosite de Fourneau, mais cette fois-ci encore, elles ont obtenu, au lieu du carbure normal (l'α-éthylstyrolène) un mélange dans lequel dominait le carbure de transposition (le Δ-1-buténylbenzène). Avec la potasse anhydre, la déshydratation de l'alcool α-éthyl-β-phényléthylique se poursuit d'une façon normale. On obtient l'α-éthylstyrolène dont une seule préparation a été décrite dans la littérature, celle de J. Johnson et G. Kon à partir de l'acide α-éthylcinnamique. Il est bien probable que les α.α-alcoylaryléthanols supérieurs se déshydratent par la potasse normalement, ce qui serait intéressant à contrôler, ces alcools se déshydratant au moyen de la porosite ou de l'anhydride phosphorique presque exclusivement en carbures de transposition (5).

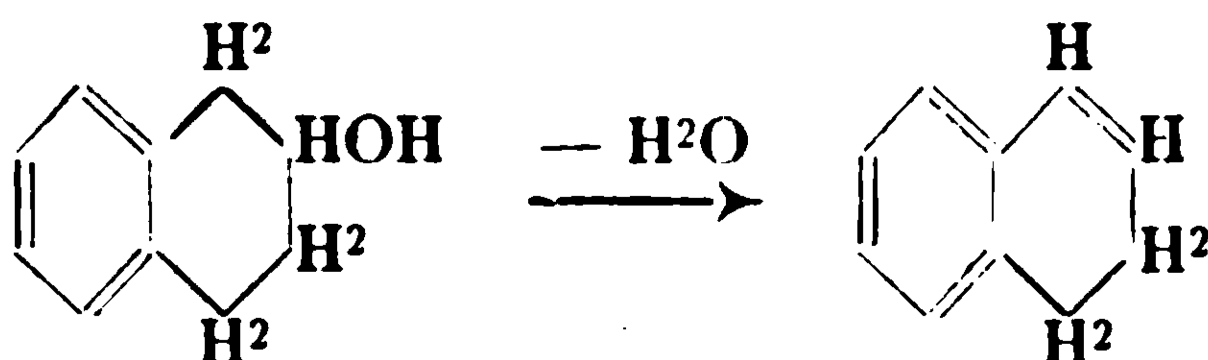
Le benzylméthylcarbinol, avec sa fonction alcoolique secondaire et son groupe CH^2 contigu au noyau benzénique devrait se déshydrater facilement. Soumis à l'action de la potasse on obtient une petite quantité de propénylbenzène, des carbures non saturés à point d'ébullition bas, de l'alcool non déshydraté et des résines. Si on opère sous un vide partiel, une bonne partie du carbinol est récupérée et une autre résinifiée. La déshydratation du benzylméthylcarbinol par la potasse est donc bieu plus difficile que celle de son isomère en α. L'éthylol substitué en α gardant sa fonction primaire se déshydrate facilement par la potasse. Substitué en β, sa fonction alcool devenant secondaire, la déshydratation devient plus pénible. Nous sommes de nouveau en présence d'un cas où, de deux alcools isomères, l'alcool primaire se déshydrate plus facilement. A notre connaissance il y a peu d'exemples décrits où des alcools primaires ou secondaires ont été déshydratés par la potasse. Le plus éloquent exemple est celui du β-tétrahydronaphtol alicyclique, lequel chauffé avec la potasse anhydre donnerait, d'après Bamberger et Lodter (7), le Δ.2-dihydronaphtalène, affirmation contredite par F. Straus et L. Lemmel (8), car ce carbure

(6) Par rapport à la potasse, la porosite de Fourneau est moins sélective; elle déshydrate tous les alcools primaires, secondaires et tertiaires, les deux derniers plus facilement.

(7) E. Bamberger et W. Lodter, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 204.

(8) F. Strauss et L. Lemmel, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 25. Cette observation est restée isolée et n'a pas fait l'objet d'une extension aux alcools primaires. Il est à remarquer que la déshydratation en Δ-1-dihydronaphtalène ne s'effectue que par la potasse fondue et non par la potasse aqueuse ou alcoolique. La déshydratation au moyen de la

serait le Δ.1-dihydronaphtalène, c'est-à-dire que la double liaison se placerait en conjugaison avec les doubles liaisons du noyau benzénique.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Déshydratation de l'alcool hydratropique au moyen de la potasse



$$C^6H^5.CH.(CH^3)CH^2OH \rightarrow C^6H^5.CH(CH^3){=}CH^2.$$

L'alcool hydratropique (β-phényl-*n*-propanol, α-oxy-β-phénylpropane, oxy-1-isopropyl-1-benzène, α-méthyl-β-phényléthanol) se prépare, soit en réduisant la phényl-2-propanamide par le sodium + alcool (9), soit en réduisant l'aldéhyde hydratropique par le zinc + acide acétique (10) ou le magnésium activé + alcool (11). C'est un liquide à odeur agréable que certains auteurs rapprochent de celle de l'alcool β-phényléthylique.

Dans un ballon à distiller en pyrex, (avec colonne Vigreux), contenant 5 à 7 gr. de KOH anhydre, en petits morceaux ou en pastilles, on ajoute 10 gr. d'alcool hydratropique. On chauffe lentement et attentivement à feu nu jusqu'à ce qu'il se forme deux couches, et on distille lentement jusqu'à ce que la couche supérieure disparaisse complètement. Le thermomètre marque 170-175°. Le distillat trouble est décanté, épuisé à l'éther, bien séché et rectillé à la pression ordinaire. On obtient une fraction Eb. = 163-173°, puis la température monte et on recueille jusqu'à 217° un peu d'alcool hydratropique qui a échappé à la déshydratation. La fraction Eb. = 163-173° est de nouveau redistillée sur un peu de sodium. On obtient un carbure, l'α-méthylstyrolène, qui accuse les constantes suivantes :

$$Eb_{744} = 159\text{-}160° \qquad n_D^{22} = 1{,}5350 \qquad d_{22}^{22} = 0{,}9065$$

Rm calculé pour $C^9H^{10}|\overline{4}$, 39,69; trouvé, 40,56, par conséquent, $E\Sigma_D = 0{,}73$. (On sait qu'un méthyle introduit en α dans la molécule du styrolène abaisse l'exaltation spectrochimique de celui-ci. K. v. Auwers, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 2764 trouve $E\Sigma_D$ dans le cas de l'α-méthyl-styrolène égal à + 0,68.)

potasse à 50 0/0, telle que l'ont préconisée V. GRIGNARD et P. ABELMANN, *Bull. Soc. chim.* (4), 1910, t. 7, p. 638, est applicable surtout aux aldols et n'a rien de commun avec notre réaction.

(9) Mme RAMART-LUCAS et Mlle P. AMAGAT, *loc. cit.* (5).
(10) M. TIFFENEAU, *Ann. chim.* (8), 1907, t. 10, p. 352.
(11) DRP 384.351, *Chem. Zentr.*, 1924, I, p. 2398.

C'est un liquide réfringent, à odeur caractéristique (12) décolorant le brome chloroformique. Son dibromure est liquide, à l'inverse du bromure de β-méthylstyrolène (propénylbenzène) qui cristallise avec la plus grande facilité et qui fond vers 66°.

Nous avons également constaté que l'α-méthylstyrolène est beaucoup plus stable que le styrolène et que des polymérisations spontanées ou provoquées par la chaleur sont peu à craindre.

Au point de vue analytique, il est à remarquer qu'on peut identifier l'alcool hydratropique par déshydratation sélective en α-méthylstyrolène, en employant la même technique que nous avons donnée dans le cas de l'alcool β-phényléthylique. Malheureusement on connaît peu de dérivés cristallisés de l'α-méthylstyrolène. Quant à l'alcool hydratropique lui-même, des dérivés cristallisés sont déjà mentionnés dans la littérature. Le *p*-nitrobenzoate F. 65°, la phénylthiouréthane F. 156°, le phtalate acide F. 79°, le nitrophtalate F. 147°, le sel de brucine, etc., sont décrits dans un mémoire de J. B. Cohen, J. Marshall et H. Woodman (13) qui ont également réussi à dédoubler l'alcool hydratropique en antipodes optiques. Il est regrettable qu'ils aient omis de donner des détails sur la différence dans la nuance de l'odeur des trois composés racémique, lévogyre et dextrogyre.

Déshydratation du diméthylphénylcarbinol par l'anhydride acétique



$$C^6H^5.COH.(CH^3)^2 \longrightarrow C^6H^5.C(CH^3)=CH^2.$$

Afin de comparer notre carbure avec un carbure préparé par une méthode excluant toute possibilité de transposition, nous avons chauffé le diméthylphénylcarbinol avec son poids d'anhydride acétique, d'après les indications de Staudinger et Breusch (14) et nous avons obtenu un carbure, qui distillé sur un peu de sodium, possédait les constantes suivantes :

$$Eb_{761} = 163^{\circ} \qquad n_D^{22} = 1{,}5371 \qquad d_{22}^{22} = 0{,}9070$$

Comme on peut le voir, ces constantes sont identiques à celles du carbure obtenu par déshydratation à la potasse de l'alcool hydratropique.

La déshydratation par l'anhydride acétique du carbinol tertiaire est recommandée spécialement par Staudinger et Breusch, d'autant plus qu'en soumettant une deuxième fois à l'action de l'anhydride

(12) Un échantillon distillé sur du sodium, préparé par déshydratation à l'anhydride acétique du diméthylphénylcarbinol possédait une odeur piquante. D'après M. Tiffeneau l'odeur piquante proviendrait de l'aldéhyde formique par suite d'une auto-oxydation lente du méthovinylbenzène.

(13) J. B. Cohen, J. Marshall et H. Woodmann, *Chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 889.

(14) Staudinger et Breusch, 1929, t. 62, p. 442. Ce mode d'obtention de l'α-méthylstyrolène a été déjà indiqué par V. Grignard, *Ann. chim. phys.* (7), 1901, t. 24, p. 433.

acétique le carbinol échappé à la déshydration, le rendement atteindrait 90 0/0. Pourtant la meilleure méthode de préparation de l'α-méthylstyrolène nous semble être la déshydratation au moyen de la porosite de Fourneau. Les rendements sont presque quantitatifs, le carbure obtenu très pur, et le mode opératoire très simple.

Déshydratation du diméthylphénylcarbinol par la porosite de Fourneau.

La porosite de Fourneau, un aggloméré de terre d'infusoires, est un excellent agent de déshydratation. A notre avis elle n'a pas encore trouvé l'expansion que justifieraient ses multiples emplois. Nous rappelons qu'elle se prépare en chauffant vers 900 à 1000° un mélange de 40 parties de terre d'infusoires, 40 parties d'argile et 30 parties de liège granulé. On obtient une masse poreuse, solide, qu'on concasse et qu'on crible (15).

La déshydratation du diméthylphénylcarbinol s'effectue en distillant sous un faible vide le carbinol à travers une canne de verre contenant la porosite, chauffée électriquement vers 350-370°. On recueille le carbure et l'eau formés dans un vase refroidi à la glace. On décante (de la quantité d'eau formée on peut déduire le rendement), on sèche et on distille. Le rendement peut dépasser 90 0/0 en produit pur d'emblée. $Eb_{743} = 160\text{-}162°$. $n_D^{19} = 1,5385$. Une distillation sur un peu de sodium conduit à un produit possédant les constantes suivantes : $Eb_{752} = 162°$, $n_D^{22} = 1,5370$, $D_4^{22} = 0,9075$. Ces constantes sont identiques à celles données plus haut. Chose curieuse, le diméthylphénylcarbinol, alcool tertiaire, reste complètement inaltéré par distillation à la potasse.

La littérature sur l'α-méthylstyrolène (α-méthovinylbenzène, phénylméthoéthène, isopropénylbenzène, β-phénylpropylène-α, méthyl-1-phényl-éthylène, phényl-2-propène-1) est très abondante. L'étude la plus approfondie est due à M. Tiffeneau (16). Les modes de préparation de ce carbure sont multiples : Action des magnésiens sur l'acétophénone, à partir de l'acide α-méthylcinnamique, déshydratation du diméthylphénylcarbinol au moyen de l'acide oxalique, du cuivre réduit, du bisulfate de soude, de l'acide phosphorique, par déshalogénation de l'halogénure du même carbinol, etc. (Dans le cas des déshydratants acides on constate souvent des polymérisations.)

Déshydratation à la potasse de l'alcool α-éthyl-β-phényl-éthylique (phényl-2-butanol-1) $C^6H^5.CH(C^2H^5)CH^2OH \rightarrow C^6H^5.CH(C^2H^5){=}CH^2$.

8 gr. d'alcool α-éthyl-β-phényléthylique $Eb_{12} = 120\text{-}121°$, préparé par réduction au moyen de Na + alcool de la phényl-2-butana-

(15) La préparation détaillée est donnée par E. Fourneau en collaboration avec J. Puyal dans le *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 424.

(16) M. Tiffeneau, « Carbures benzéniques à chaîne latérale pseudoallylique; méthovinylbenzène et ses homologues ». Etude de quelques migrations moléculaires, *Ann. chim. phys.* (8), 1907, t. 10, p. 145.

mide (17) sont distillés sur la potasse anhydre de la même façon que dans le cas de l'alcool hydratropique. Le tout passe vers 175°. Après décantation et séchage, on rectifie à la pression ordinaire. Dans ce cas aussi on récupère un peu d'alcool qui a échappé à la déshydratation. La fraction hydrocarburique est redistillée sur du sodium. On obtient un liquide réfringent, à odeur styrolénique, décolorant le brome chloroformique. Son dibromure semble être liquide. (Le dibromure du carbure de transposition $C^6H^5CH{=}CH.CH^2.CH^3$, phényl-1-butène-1 est un solide; il fond vers 71°.) Les constantes de l'α-éthyl-styrolène (α-éthovinylbenzène) sont les suivantes :

$$Eb_{742} = 177\text{-}180^\circ \qquad n_D^{22} = 1{,}5262$$

Une seule préparation d'α-éthylstyrolène est décrite dans la littérature; c'est celle de J. Johnson et G. Kon (18) qu'ils obtiennent en chauffant l'acide α-éthylcinnamique avec l'acide sulfurique à 50 0/0. Les auteurs donnent $Eb_{20} = 81\text{-}82^\circ$.

Essai de déshydratation à la potasse du méthylbenzylcarbinol



$C^6H^5.CH^2.CHOH\ CH^3$.

Comme nous l'avons dit dans la partie théorique la déshydratation à la potasse du méthylbenzylcarbinol est beaucoup plus difficile que celle de son isomère à fonction alcool primaire, l'alcool hydratropique. Si on distille sur la potasse de la façon habituelle on obtient, à côté d'une forte résinification un distillat fixant du brome, lequel rectifié passe entre 60-170°; puis le thermomètre monte vite (entre 170-180° on recueille un tout petit peu de liquide) pour atteindre 212°, point d'ébullition de l'alcool de départ. Un nouveau fractionnement nous a permis de recueillir un peu de propényl-benzène caractérisé par son dibromure fondant à 66°. Si on effectue la déshydratation sous un vide partiel on récupère presque exclusivement de l'alcool de départ, une autre partie se résinifiant.

Nous rappelons que la méthode que nous préconisons est une distillation lente sur la potasse et non une fusion alcaline ou une destruction pyrolytique en présence de potasse, les produits obtenus dans ces derniers cas n'ayant alors aucun rapport avec les produits fournis par une réaction normalement conduite. Le chauffage doit être réglé en tenant compte de cette observation.

(Laboratoire de Recherches de la Parfumerie Houbigant,
Puteaux (Seine).

(17) Cet alcool a été mis à notre disposition par M[lle] P. Amagat, assistant à la Faculté des Sciences de Paris. Nous l'en remercions chaleureusement ici.

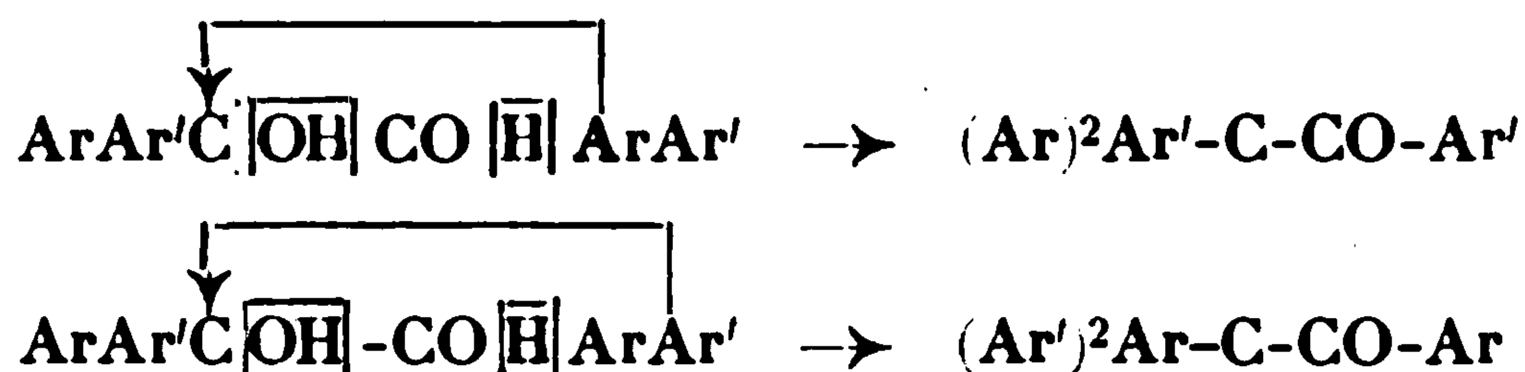
(18) J. Johnson et G. Kon, *Journ. chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 2748.

N° 67. — Sur les aptitudes migratrices comparées des radicaux cycliques, comparaison des radicaux p-anisyle et p-tolyle; par MM. A. ORÉKHOFF et Jacques BROUTY.

(26.3.1930.)

L'étude des aptitudes migratrices des radicaux cycliques au cours des transpositions pinacoliques et semipinacoliques a déjà fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux.

Parmi ces diverses transpositions les plus probantes à cet égard sont incontestablement celles qui concernent les pinacones symétriques du type ArAr'.COH.COH.ArAr', car la symétrie de structure de ces pinacones ne permet aucun doute sur la nature de l'oxhydryle éliminé, et par conséquent, sur le mécanisme migrateur. Il s'ensuit que l'étude de la déshydratation de ces pinacones permet de déterminer quel est celui des deux radicaux Ar et Ar' qui émigre de préférence ou, dans le cas d'une migration simultanée, celui dont la migration est prépondérante :

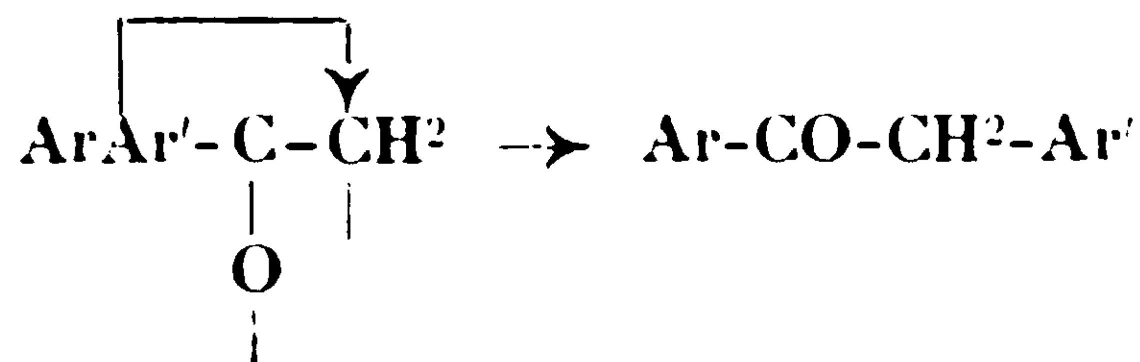


Jusqu'à présent les comparaisons qui ont été faites dans cette voie concernent surtout le radical phényle ($Ar = C^6H^5$) qui a été successivement opposé à divers radicaux tels que *p*-chlorophényle (1) ($Ar' = ClC^6H^4$), *p*-tolyle (2) ($Ar' = CH^3C^6H^4$), anisyle (3) ($Ar' = CH^3OC^6H^4$) 2.4-diméthoxyphényle et 3.4-diméthoxyphényle (4) ($Ar' = (CH^3O)^2.C^6H^3$); diphényle (5) ($Ar' = C^6H^5.C^6H^4$) et α-naphtyle (6) ($Ar' = C^{10}H^7$). Dans tous ces cas il a été observé une migration exclusive du radical Ar', d'où l'on a pu conclure que les aptitudes migratrices des radicaux cycliques substitués l'emportent toutes sur celle du radical phényle; on a également constaté que dans ce cas les aptitudes migratrices vont de pair avec les capacités affinitaires.

Ces conclusions ont été confirmées dans d'autres transpositions qui se rattachent à la transposition pinacolique, par exemple, dans

(1) Montagne, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1907, t. **26**, p. 269.
(2) Thörner et Zincke, *D. ch. G.*, 1877, t. **10**, p. 1474; *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 65 et 1396; Acree, *Am. chem. Journ.*, 1905, t. **27**, p. 189.
(3) M. Tiffeneau et A. Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1925, t. **37** p. 43.
(4) M. Roger, Thèse de Doctorat ès sciences physiques (Lahure, 1929).
(5) M. Gomberg et E. Bachman, *Am. chem., Journ.*, 1927, t. 49, p. 250.
(6) E. Bachman et Shankland, *Am. chem. Journ.*, 1927, t. **49**, p. 307.

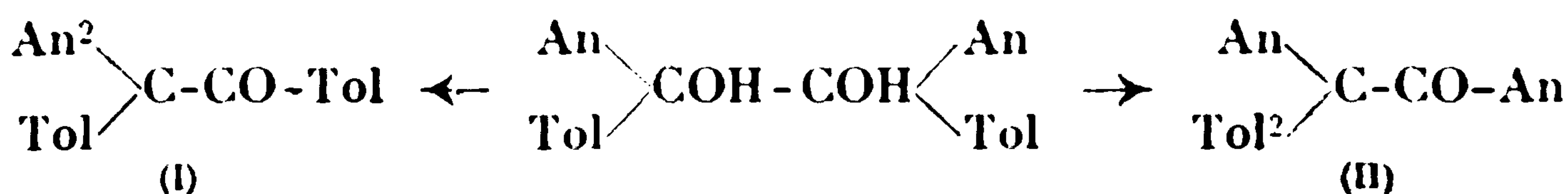
les diverses transpositions semi-pinacoliques (7) comme celles qu'on peut réaliser à partir de iodhydrines, telles que ArAr'.COH.CH^2I par perte de HI sous l'influence du nitrate d'argent ou encore à partir des amino-alcools ArAr'-COH.CH^2NH^2 par perte de NH^3 sous l'influence de l'acide azoteux (8). Dans les deux cas, on a en effet :



Toutefois jusqu'à présent, sauf dans des cas limités, on ne semble pas avoir envisagé de comparer entre eux les divers radicaux aromatiques. Nous nous sommes proposé d'aborder cette étude et, pour débuter, nous avons entrepris de comparer les radicaux anisyles (An) et paratolyle (Tol).

Nous avons donc étudié la déshydratation du 1.2.ditolyl-1.2-dianisyl-éthanediol, qui peut être obtenu soit en réduisant par la poudre de zinc la *p*-anisyl-*p*-tolylcétone, soit en faisant réagir le bromure de *p*-tolyle sur l'anisyle $CH^3O.C^6H^4.CO.CO.C^6H^4O.CH^3$.

La déshydratation de cette pinacone par l'acide sulfurique à 20 0/0, conduit à un produit unique, fusible à 81° qui répond à l'une ou l'autre des deux formules ci-après :



La pinacoline I résulte de la migration du radical anisyle tandis que la piuacoline II est produite par la migration du tolyle. Pour connaître la constitution de la substance isolée dans la déshydratation nous l'avons traitée par la potasse alcoolique à l'ébullition dans le but de la dédoubler.

Dans ces conditions, la pinacoline I doit fournir du dianisyl-tolylméthane et de l'acide toluique tandis que la pinacoline II doit fournir du ditolylanisylméthane et de l'acide anisique.

L'expérience nous a montré que la pinacoline obtenue par nous se dédouble en acide toluique et en un produit fusible à 41-42°, qui

(7) En utilisant cette réaction on a comparé le radical phényle aux radicaux tolyle (Tiffeneau, *Ann. Phys.* et *Chim.*, 1907, t. **10**, p. 322); anisyle (Tiffeneau et Orékhoff, *Loc. cit.*); orthométhoxyphényle et métaméthoxyphényle (Pernot, Thèse de Doctorat ès sciences physiques, 1929, Paris. Atelier de construction de Puteaux); biphényle (Delaville, *C. R. Ac. Sc.*, 1927, t. **184**, p. 462). On a pu aussi comparer le radical orthométhoxyphényle au radical anisyle (Pernot, *loc. cit.*).

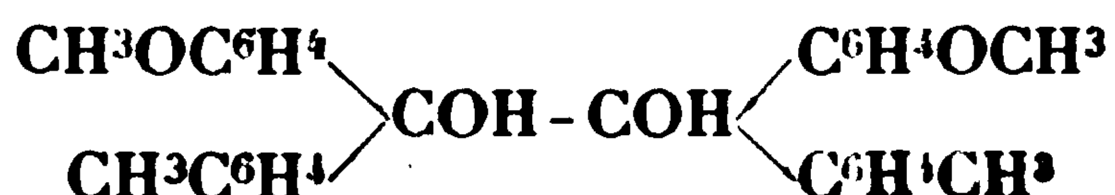
(8) En utilisant cette réaction on a comparé le radical phényle aux radicaux anisyle (Orékhoff et Roger, *C. R. Ac. Sc.*, 1925, t. **180**, p. 70); naphtyle (Mac Kenzie, *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 2105; Luce, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 2105); orthométhoxyphényle, orthoéthoxyphényle, paraéthoxyphényle; 3.4-diméthoxyphényle; 2.5,diméthoxyphényle (Roger, *loc. cit.*).

possède deux radicaux méthoxylés dans sa molécule et qui est le dianisyl-tolyl-méthane $(CH^3OC^6H^4)^2CH.C^6H^4CH^3$. Ainsi la déshydratation du 1.2-ditolyl-1.2-dianisyl-éthanediol s'est produite avec migration exclusive du groupe anisyle

Sans attribuer au mot aptitude migratrice la signification d'une propriété intrinsèque du radical, nous dirons pour énoncer le résultat de nos expériences que les aptitudes migratrices du radical anisyle l'emportent sur celles du radical *p*-tolyle. Comme d'autre part la capacité affinitaire du *p*-tolyle est inférieure à celle du radical anisyle, il s'ensuit que les aptitudes migratrices des radicaux cycliques vont de pair avec les capacités affinitaires de ces radicaux, ce qui confirme les conclusions antérieurement formulées à ce sujet.

Partie expérimentale.

1.2-Dianisyl-1.2-ditolyl-éthanediol :



Cette pinacone a été préparée, soit par réduction de la *p*-anisyl-*p*-toiylcétone, soit par action du bromure de *p*-tolyl sur l'anisyle.

Préparation de la p-anisyl-p-tolyl-cétone (syn. *p*-méthoxy-*p*-méthyl-benzophénone) $CH^3OC^6H^4.CO.C^6H^4CH^3$. 153 g. d'acide anisique sont additionnés peu à peu de 210 g. de pentachlorure de phosphore. Quand la réaction est terminée on chauffe encore deux heures au bain-marie et on chasse l'oxychlorure de phosphore formé par distillation dans le vide en chauffant au bain-marie. Le chlorure d'anisoyle ainsi obtenu est additionné de 350 g. de toluène puis, peu à peu, de 150 g. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. Le dégagement d'acide chlorhydrique se fait régulièrement; on chauffe encore deux heures au bain-marie, après sa cessation et on verse sur de la glace pilée additionnée d'éther chlorhydrique dilué. On reprend deux fois à l'éther, on lave les éthers à l'eau, à la soude diluée, puis encore une fois à l'eau. On sèche sur du sulfate de soude anhydre et on distille l'éther au bain-marie. L'excès de toluène est chassé en chauffant au bain-marie dans le vide. L'huile résiduelle se prend en masse par refroidissement. On la triture avec un peu d'éther de pétrole, on essore et on fait recristalliser le produit obtenu dans l'alcool à 95°.

La cétone ainsi obtenue est constituée par de petits cristaux légèrement jaunâtres, très solubles dans le benzène et dans l'alcool bouillant, moins soluble dans l'alcool froid. Elle est fusible à 89°. On obtient dans cette réaction 91 g. de cétone pure, soit 40 0/0 du rendement théorique.

Analyse. — Subst. 0gr,0354; CO^2, 1gr,039; H^2O, 0gr,201. — Trouvé :C 0/0, 80,15; H 0/0, 6,3. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^2$: C 0/0, 79,65 ; H 0/0, 6,19.

Oxime : Ce dérivé s'obtient de la manière habituelle en chauffant

la cétone avec une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude. Il cristallise dans l'alcool en beaux cristaux prismatiques fusibles à 126°. Cette oxime est assez peu stable et se décompose facilement avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,221; Vol. d'az., 20cc.6; P. 760 mm.; T 21°. — Trouvé : N 0/0, 5,95. — Calculé pour $C^{15}H^{15}ON^{2}$: N 0/0, 5,8.

Réduction de l'anisyltolylcétone par la poudre de zinc et l'acide acétique.

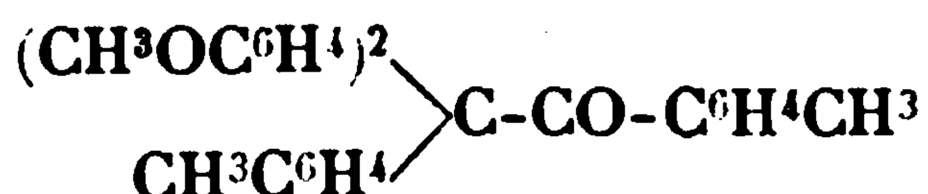
20 g. de cétone sont dissous dans 125 cm^3 d'acide acétique cristallisable, chauffés au bain-marie et additionnés peu à peu de 30 g. de poudre de zinc. Après six heures de chauffage, on filtre à chaud et on lave l'excès de zinc à trois reprises avec 100 cc. d'acide acétique bouillant. Les solutions acétiques filtrées sont rénnies et versées dans un demi-litre d'eau. Il se forme un précipité blanc pâteux qui devient rapidement cristallin. On filtre et on le sèche à l'air. Enfin, on le fait cristalliser dans l'alcool à 95°. La pinacone cristallise par refroidissement en petits cristaux incolores fusibles à 130-131°. Elle se dissout très facilement dans l'éther, le benzène, l'acide acétique et l'alcool chaud; elle est moins soluble dans l'alcool froid.

Dans les eaux-mères de cristallisation de la pinacone, on isole par évaporation du solvant un produit fusible vers 80° qui est identique à la pinacoline correspondante obtenue par déshydratation de la pinacone.

Analyse. — Subst., 0gr,237 ; CO^2, 0gr,691 ; H^2O, 0gr,145. — Tronvé : C 0/0, 79,5; H 0/0, 6,8. — Calculé pour $C^{30}H^{30}O^{4}$: C 0/0, 79,29 ; H 0/0, 6,60.

Synthèse du 1.2-ditolyl-1.2-di-anisyl-éthanediol-1.2. Action du parabromotoluène-magnésium sur l'anisile. — A 12 g. de magnésium en suspension dans 200 cc. d'éther on ajoute peu à peu 80 g. de parabromotoluène. Quand tout le brome a réagi, on ajoute peu à peu par fractions de 1 g. 135 g. d'anisile. Le complexe magnésien est décomposé à la façon habituelle par la glace et l'acide sulfurique dilué. On entraîne le résidu à la vapeur. La partie non entraînée est épuisée à l'éther; les éthers sont séchés puis distillés. Le résidu est constitué par le 1.2-ditolyl-1.2-dianisyl-éthanediol-1.2 qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 132° et est identique au produit obtenu par réduction de l'anisyltolylcétone décrit ci-dessus.

Déshydratation de la 1.2-ditolyl-1.2'anisyl-éthanediol-1.2. Préparation de la 1.1-dianisyl-1-tolylméthylacétophénone.



$$\begin{matrix}(CH^3OC^6H^4)^2 \\ CH^3C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO\text{-}C^6H^4CH^3$$

10 g. de pinacone sont chauffés à reflux avec 100 cm^3 d'acide

sulfurique à 20 0/0, on laisse bouillir pendant 4 heures en agitant de temps en temps, on dilue ensuite avec de l'eau et on laisse refroidir. On épuise alors à l'éther, on rince l'éther à l'eau, on sèche sur du sulfate de soude anhydre et on chasse l'éther au bain-marie. Il se dépose de petits cristaux blanc jaunâtre; cristallisée à nouveau dans l'alcool à 95°, la pinacoline se présente sous forme de petits cristaux fusibles à 81°, très solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène chaud, moins solubles à froid.

Ces cristaux sont identiques à ceux qui ont été obtenus en même temps que la pinacoline par réduction de l'anisyltolylcétone.

Analyse. — Subst., 0gr,327; CO^2, 0gr,998; H^2O, 0gr,1945. — Trouvé, C 0/0. 83,25; H 0/0, 6,42. — Calculé pour $C^{30}H^{28}O^3$: C 0/0, 82,57; H 0/0, 6,42.

Dédoublement de la pinacoline par la potasse alcoolique. — 4g,6 de pinacoline (0mol.01) sont mis en suspension dans 20 cc. d'alcool additionnés de 30 cc. de potasse alcoolique à 20 0/0 et chauffés au bain-marie pendant 12 heures. On verse alors dans l'eau, on distille l'alcool, puis après refroidissement on épuise 2 fois à l'éther, qui solubilise les produits non acides. Les eaux ainsi épuisées sont acidifiées par de l'acide chlorhydrique, puis épuisées à nouveau à l'éther qui solubilise les produits organiques acides.

1° *Etude de dédoublement du produit neutre.*

Les éthers d'épuisement de la solution alcaline sont séchés sur du sulfate de soude anhydre et distillés au bain-marie.

Le résidu est constitué par une huile qui, triturée avec l'éther de pétrole, se prend en une masse cristalline. Le produit est mis sur une plaque poreuse puis dissous dans l'alcool à 95° dans lequel il est très soluble. On évapore un peu d'alcool et on obtient de petites aiguilles enchevêtrées qui, cristallisées à nouveau dans l'alcool, fondent à 40-41° (Rt 2g,5).

Le produit neutre du dédoublement de la pinacoline est constitué vraisemblablement par du dianisyltolylméthane comme en témoignent d'une part, son analyse centésimale et d'autre part, le dosage du nombre des radicaux méthoxy qui se trouve dans la molécule et qui est égal à deux.

En effet, si l'on avait traité la ditolyl-1.1-anisyl-1-méthoxyacétophénone $(CH^3C^6H^4)^2(CH^3O^6H^4)COC^6H^4OCH^3$ par la potasse alcoolique, son produit neutre de dédoublement, le ditolylanisylméthane, n'aurait possédé qu'un seul radical méthoxy.

Analyse. — Subst., 0gr,2735 ; CO^2, 0gr,8153; H^2O, 0gr,165. — Trouvé : C 0/0, 81,3; H 0/0, 6,7. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^2$: C 0/0, 83,34; H 0/0, 6,91.

Dosage da radical méthoxy- méthode de Zeisel. — Subst., 0gr,324; poids, IAg, 0gr,458. — Trouvé : CH^3O 0/0 ; 18,85. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^2$: CH^3O 0/0, 19.17.

Semi microméthode de Zeisel. — Subst., 0gr,016; poids IAg obtenu : 0gr,023. — Trouvé : CH^3O 0/0, 18,7. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^2$: CH^3O 0/0 ; 19.17.

2° *Produit acide de dédoublement.* — Les éthers d'épuisement de la solution acidifiée laissent déposer par évaporation 1g,2 d'un acide cristallisé qui fond à l'*état brut* à 176-178°. Ce corps, cristallisé à nouveau dans le benzène fond à 178°. Mélangé avec de l'acide *p*-toluique pur, il fond à 178-179°.

Par contre un mélange de cette substance avec l'acide *p*-anisique, produit de dédoublement acide de la ditolyl-1.1-anisyl-1-méthoxyacétophénone se liquéfie déjà à 145°.

(Travail du Laboratoire de M. Tiffeneau, Hôtel-Dieu,
et Laboratoire de Pharmacologie
de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 68. — Aminophényl-aminoalcools; par E. FOURNEAU et Mlle W. BRYDOWNA.

(26.4.1930.)

Dans le but de préparer des substances actives sur la malaria se rapprochant plus ou moins de la quinine dans les grandes lignes de leur constitution chimique et rentrant dans un cadre de recherches plus étendues (1) nous avons entrepris l'étude des dérivés aminés (dans le noyau) d'amino-alcools de la série aromatique.

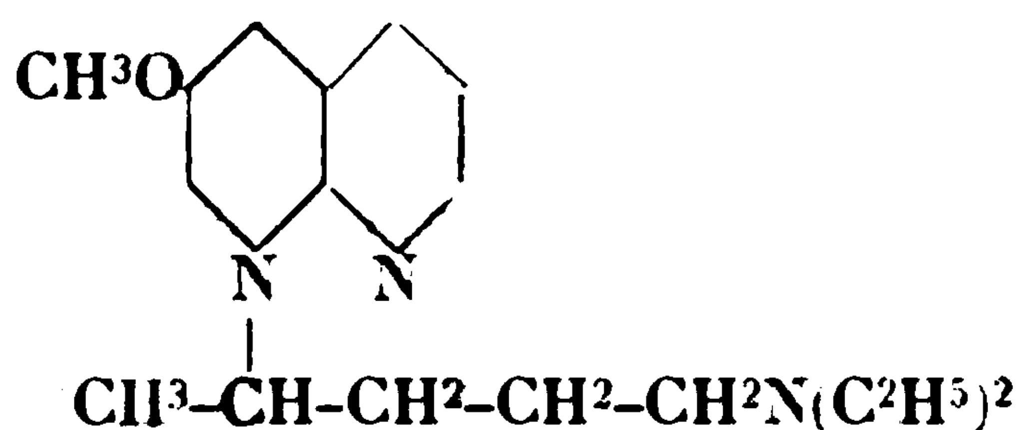
La quinine n'est pas, en effet, autre chose qu'un amino-alcool. Si l'on veut savoir à quelle partie de sa molécule elle doit ses propropriétés, on peut, 1° la désintégrer et étudier successivement les parties de la désintégration, c'est là un travail extrêmement ardu, compliqué, par la présence, dans la quinine, de nombreux atomes de carbone asymétrique. Cependant c'est en partant de la quinine que Morgenroth, limitant ses recherches au remplacement du méthoxy de l'hydroquinine par d'autres restes alcoylés, est arrivé à prépararer des antiseptiques très puissants tels que la vuzine, l'optoquinine, etc. Il a pu constater, au préalable, que la réduction de la chaîne vinylique de la quinine n'avait pas d'influence au contraire, sur les propriétés antimalariques. Giemsa, d'autre part, a montré l'importance de la fonction alcoolique de la quinine; il a également montré que l'oxydation de la quinine, conduisant à la quiténine (suppression de la chaîne éthylénique et remplacement par CO^2H) avait pour effet la suppression de l'action antimalarique et que celle-ci réapparaissait si on éthérifiait la fonction acide. Il semble enfin d'après les recherches de Giemsa et une observation ancienne de Grimaux que si on remplaçait dans la quinine la fonction méthoxylée par un reste éthoxylé, ou encore par un reste d'un poids moléculaire plus élevé, on augmenterait notablement l'action de la quinine. Malheureusement on n'est pas encore arrivé à déméthyler la quinine sans l'isomériser et, en fait, la cnpréine est un produit pour ainsi dire introuvable.

2° On peut suivre une tout autre voie et essayer ce qui a été fait avec tant de succès dans le domaine des anesthésiques locaux

(1) Voir un travail important sur la malaria qui va paraître prochainement dans les Annales de l'Institut Pasteur 1930.

grouper sur des noyaux simples les fonctions les plus caractéristiques de la quinine (quinoléine, méthoxyle, fonction amino-alcool, etc...). C'est ce qu'a tenté Kaufmann dans une série de recherches fort intéressantes mais qui ont été entreprises à un moment où la chimiothérapie de la malaria n'était pas encore entrée dans un domaine pratique. C'est enfin dans cette voie que les chimistes de l'I. G. Farbenind. A-G, à la suite de travaux les plus remarquables, ont réussi à préparer la plasmochine qui dépasse en activité, tout au moins sur les oiseaux infestés de plasmodium relictum, tous les médicaments connus, même la quinine.

La plasmochine est une aminoquinoléine possédant la formule suivante :

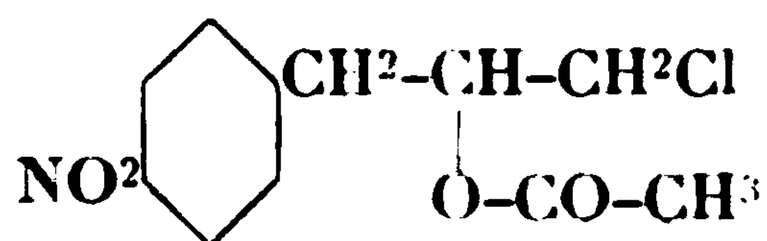


C'est donc un corps très simple, se rapprochant de la quinine par la présence d'une méthoxy-quinoléine, s'en distinguant essentiellement par l'absence d'une fonction alcoolique.

On peut enfin admettre que la présence d'un noyau quinoléinique n'est pas absolument nécessaire et que ce qui importe surtout c'est un certain poids moléculaire, un certain degré de basicité, etc... C'est dans le but de partir de substances encore plus simples que la plasmochine que nous avons fait quelques essais dans la série des amino-alcools.

Le présent travail a pour objet la préparation du γ-pipéridine-β-oxypropyl-4-aminobenzène.

1. *Préparation de la nitrochlorhydrine du phénylacétypropanol* :



Chlorhydrine du phénylacétylpropanol.........		42gr,4
Acide sulfurique concentré		25 cc.
Mélange sulfonitrique......	NO^3H à 40°.......	16 cc.
	SO^4H^2 conc	16 cc.

Refroidir le mélange sulfonitrique à 0° et y verser, goutte à goutte en agitant, la chlorhydrine dans l'acide sulfurique. Quand l'addition est terminée, laisser remonter la température jusqu'à 15°; verser doucement sur de la glace. Il se forme une huile qui durcit peu à peu. Laisser reposer la nuit, puis décanter et faire cristalliser dans l'alcool absolu. Deux sortes de cristaux se séparent : 1° grands hexaèdres en majeure partie, et 2° fines aiguilles en

petite quantité. Traiter à chaud par un peu d'alcool. Des aiguilles ne se dissolvent pas (les faire cristallser séparément dans un excès d'alcool). Après recristallisation du produit I on obtient le dérivé mono-nitré suffisamment pur. F. 72-73°. Rendement 30 gr.

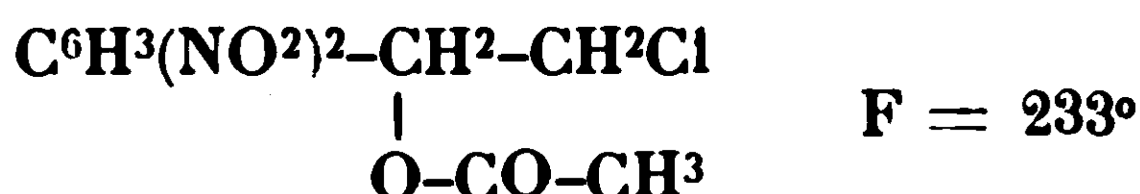
Identification :

Dérivé nitré	2 gr.
NO^3H à 36°	5 cc.
Eau	5 cc.

Faire bouillir le tout à reflux pendant une heure en ajoutant de temps en temps : NO^3H : 10 cc. (en tout). Diluer, reprendre par l'éther: laver l'éther avec du CO^2Na^2. La solution de carbonate, neutralisée par l'acide chlorhydrique en présence de rouge Congo, donne des aiguilles fondant à 138° après sublimation, constituées par l'acide paranitrobenzoïque.

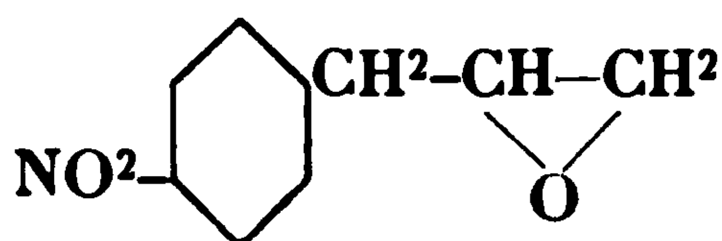
Analyse. — Subst., 0gr,1247, ont donné 6cc,2 N (T = 19°, P = 748). — Calculé pour $C^{11}H^{12}NO^4Cl$: N 0/0, 5,43. — Trouvé 5,6.

L'analyse du produit II montre qu'il s'agit du dérivé dinitré de la chlorhydrine du phényl-acétylpropanol :



Analyse. — Subst., 0gr,1394 ont donné 11cc,9 N (T = 24°, P = 752). — Calculé psur $C^{11}H^{11}N^2O^6Cl$: N 0/0, 9,26. — Trouvé : 9,42.

2. *Désacétylation et formation d'oxyde d'éthylène.*



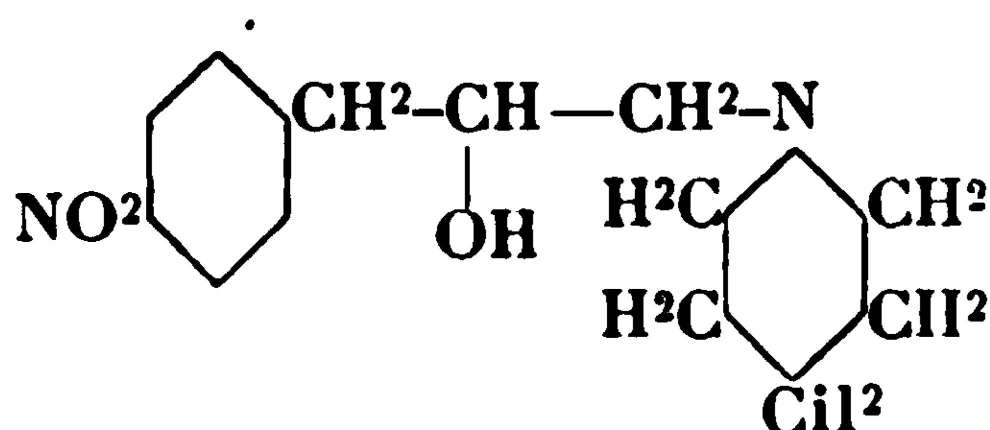
A	Nitrochlorhydrine	7 gr.
	Alcool absolu	27 cc.
B	NaOH 10*n*	5,5 cc.
	Alcool absolu	5,5

Verser B dans A. Agiter violemment; chauffer pendant quelques minutes au bain-marie. Formation de NaCl. De petites aiguilles blanches luisantes se séparent presque immédiatement. Essorer et faire cristalliser dans l'alcool dilué (1 p. d'alcool, 2 p. d'eau) F. 126-127°.

Rendement : 4 gr. (théorie 4gr,8).

Analyse. — Subst., 0gr,0713 ont donné 4cc,8 N (T = 21°, P = 776). Calculé pour $C^9H^9O^3N$: N 0/0, 7,82. — Trouvé : 7,48.

3. *Préparation du γ-pipéridine-p-oxypropyl-4-nitrobenzène.*



Oxyde	13 gr.
Pipéridine	6 gr.

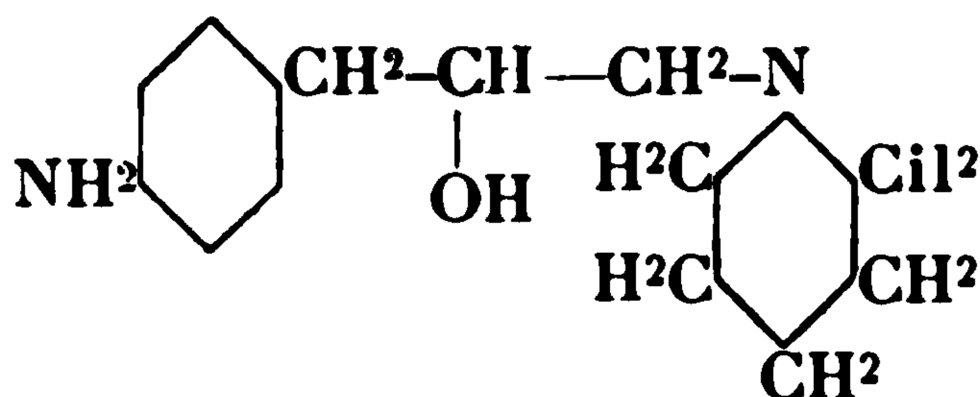
Le mélange, chauffé une heure au bain-marie, prend une teinte foncée et s'épaissit. Après refroidissement, reprendre par de l'acide chlorhydrique dilué. Passer au noir animal et précipiter avec de l'ammoniaque. Aiguilles jaunâtres. Faire cristalliser dans l'alcool dilué (1 p. d'alcool, 1 p. d'eau). Fines aiguilles blanches presque insolubles dans l'eau. F. 87°. Le chlorhydrate cristallise en petites plaques luisantes.

Rendement : 12 gr. (théorie 19 gr.).

Analyse. — Subst., 0gr,1771 ont donné 16cc,3 N (T = 22°, P = 766). — Calculé pour $C^{14}H^{20}N^{2}O^{3}$: N 0/0, 10,61. — Trouvé 16,46.

Ce corps est très stable et ne se décompose pas même quand on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique 30 0/0 ou de la soude 40 0/0.

4. *Préparation de la γ-pipéridine-p-oxypropyl-4-aniline.*



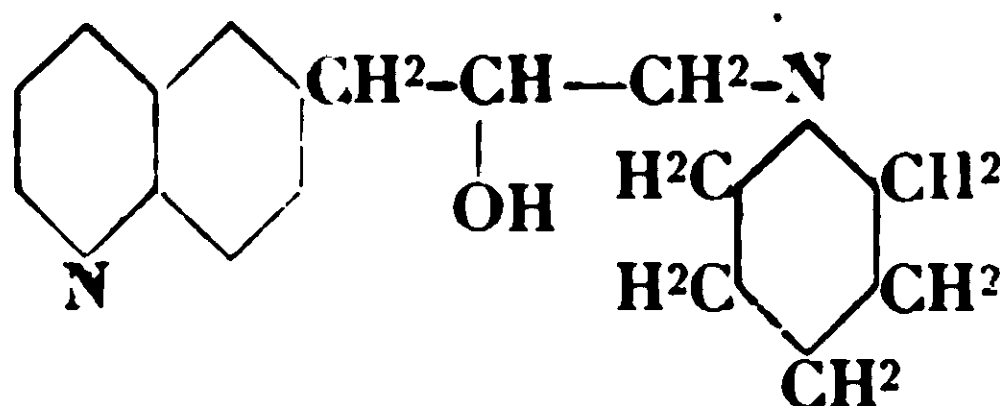
Dérivé nitré précédent	7 gr.
$Na^{2}S\ 9H^{2}O$	15 »
$H^{2}O$	30 »

Verser le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique. Agiter et faire bouillir pendant une heure. Après refroidissement, essorer la masse cristalline, dissoudre dans HCl dilué et précipiter avec NaOH (l'ammoniaque ne précipite pas ce corps complètement). Recristalliser dans l'eau (le dérivé nitré correspondant est presque insoluble dans l'eau). Longues aiguilles blanches F. 108°. Rendement 4gr,5 (72 0/0 de la théorie).

Analyse. — Subst., 0gr,1060 ont donné 11 cc. N (T = 18°, P = 746). — Calculé pour $C^{14}H^{22}ON^{2}$: N 0/0, 11,96. — Trouvé : 11,7.

Cette substance essayée sur la malaria des oiseaux s'est montrée inactive.

Des essais de formation de la quinoléine correspondante :



n'ont pas donné les résultats espérés. La réaction de Skraup a détaché le noyau pipéridinique. Pour éviter un échauffement trop fort en présence de l'acide sulfurique, nous avons fait agir l'acroléine sur l'amine précédente et nous avons chauffé au bain-marie ; nous avons oxydé le produit de la réaction à l'aide de l'acide arsénique (ou nitrobenzène). Mais cette fois encore nous n'avons pas obtenu de bons résulats, car le corps qui s'est formé (probablement la quinoléine correspondante comme sembleraient l'indiquer certaines réactions) était amorphe et nous n'avons pas réussi à purifier le produit.

(Laboratoire de Chimie therapeutique Institut Pasteur).

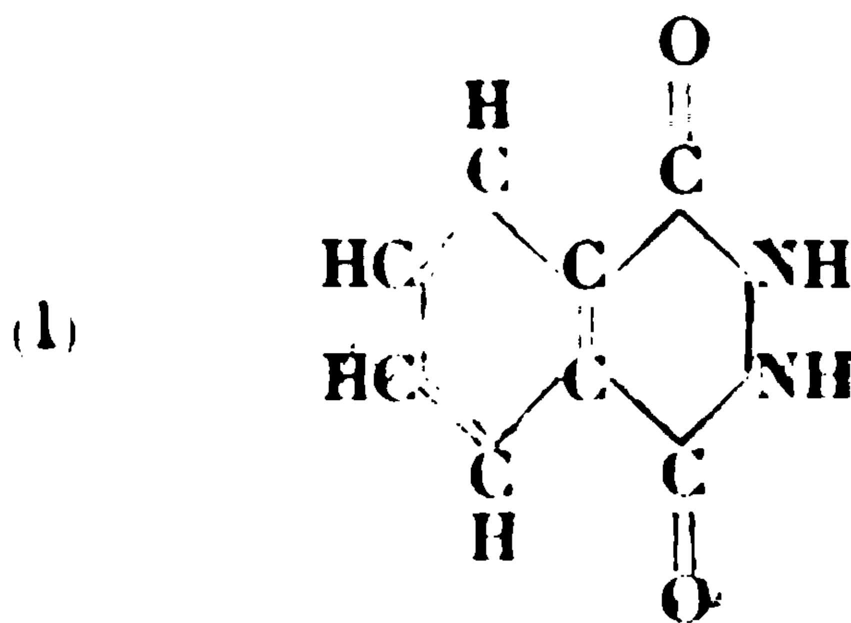
N° 69. — Action de l'hydrazine sur l'anhydride de l'acide pyridine-2.3-dicarbonique. Formation de l'hydrazide cyclique correspondante ; par G. GHEORGHIU.

(5.5.1930.)

Introduction.

L'analogie qui existe entre la constitution des anhydrides quinoléique et phtalique, ainsi que leur façon identique de se comporter dans plusieurs réactions chimiques étudiées (1), m'ont conduit à essayer quelle serait l'action de l'hydrazine sur l'anhydride quinoléique.

On sait que l'anhydride phtalique, traité dans différentes conditions par l'hydrazine (2), se transforme quantitativement en phtalhydrazide (1.4-dioxo-tétrahydro-phtalazine) (I) :

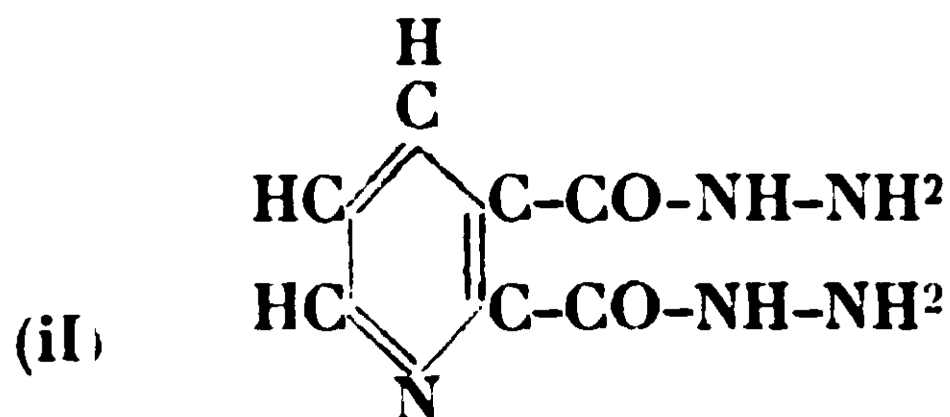


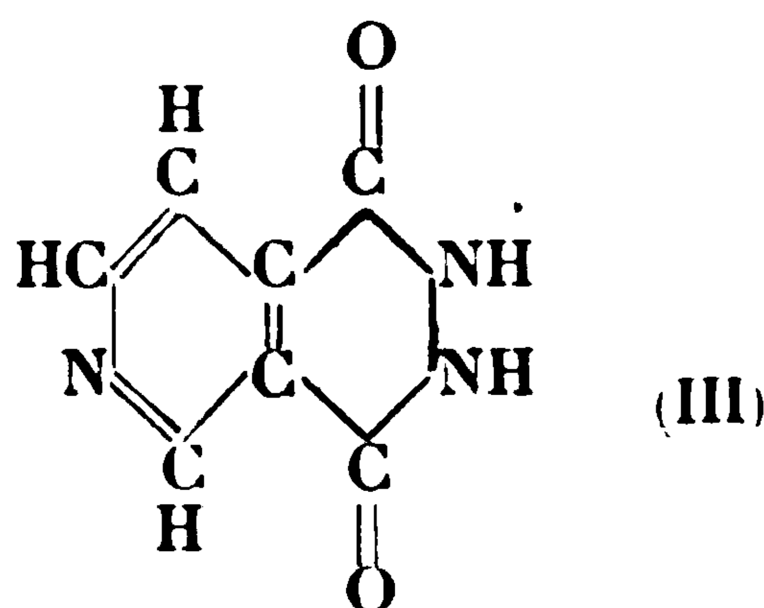
(1) A. Bernstsen et H. Mettegang, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 1208 ; A. Kirpal, *Monats*, 1910, t. 31, p. 295 ; O. Holla, *Monats*, 1911, t. 32, p. 748.

(2) H. Foersterling, *J. pr. Chem.* (2), 1895, t. 51, p. 371 : D. Radulescu et V. Georgescu, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 881-890.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de voir si l'anhydride quinoléique donne un résultat similaire. En ce cas on pourrait voir si l'atome d'azote du noyau pyridique a quelque influence sur le comportement physico-chimique général de la substance ainsi obtenue.

Les recherches de Meyer et Mally (3), ont montré que l'éther diéthylique de l'acide quinoléique, traité par l'hydrazine, donne la dihydrazide correspondante (II), tandis que l'éther diéthylique de l'acide cinchoméronique, traité dans les mêmes conditions, donne la cinchoméronazide (III), comme produit final. Celle-ci avait déjà été obtenue par Blumenfeld (4) :

(II) 

 (III)

Malgré que les propriétés que ces auteurs attribuent à la substance III, — synthétisée par des procédés différents par chacun d'eux, — ne concordent pas parfaitement, la formule adoptée est identique, analogue à la formule donnée par Foersterling et par Radulescu à la phtalhydrazide.

Il est regrettable, que dans les travaux de Meyer et de Blumenfeld il n'est pas question du rôle joué par l'atome d'azote du cycle pyridique dans le comportement général de la substance. Par ces études on aurait pu faire un parallèle entre la cinchoméronazide et la phtalhydrazide et en même temps il en aurait résulté quelques données sur la substance que j'étudie dans ce travail.

C'est en gardant ce point de vue que je compte revenir bientôt sur la cinchoméronazide.

Partie théorique.

Si l'on fait bouillir l'anhydride quinoléique dans une solution alcoolique ou d'acide acétique avec un léger excès d'hydrate d'hydrazine, on obtient un dérivé dont la formule brute est $C^7H^5O^2N^3$, qui prend naissance conformément à l'équation IV :

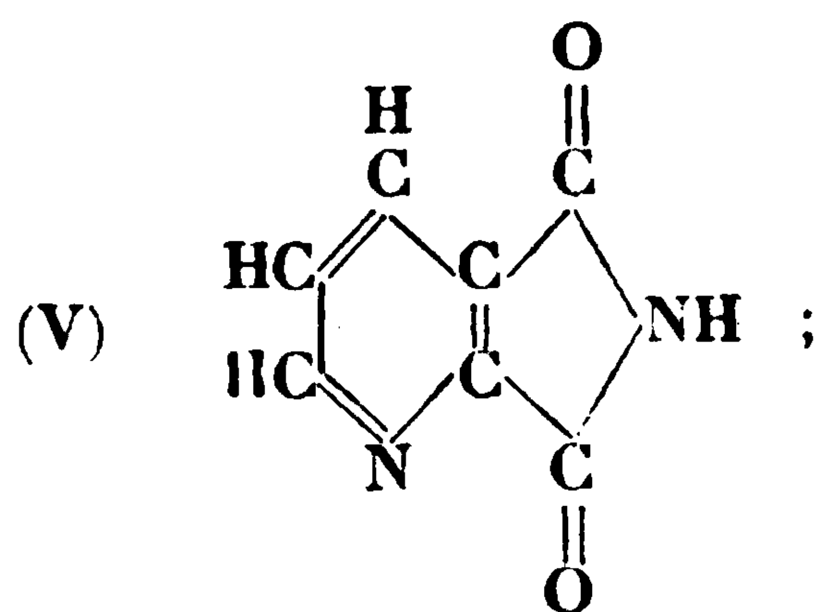


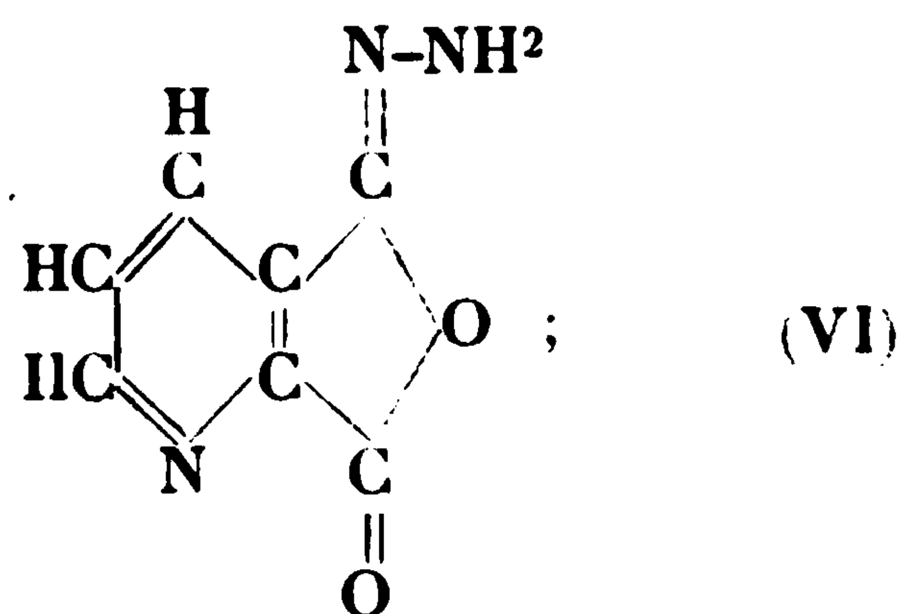
$$\text{(IV)} \quad C^5H^3N(CO)^2O + NH^2\text{-}NH^2\text{-}H^2O = C^5H^3N(CO)^2(NH)^2 + 2H^2O$$

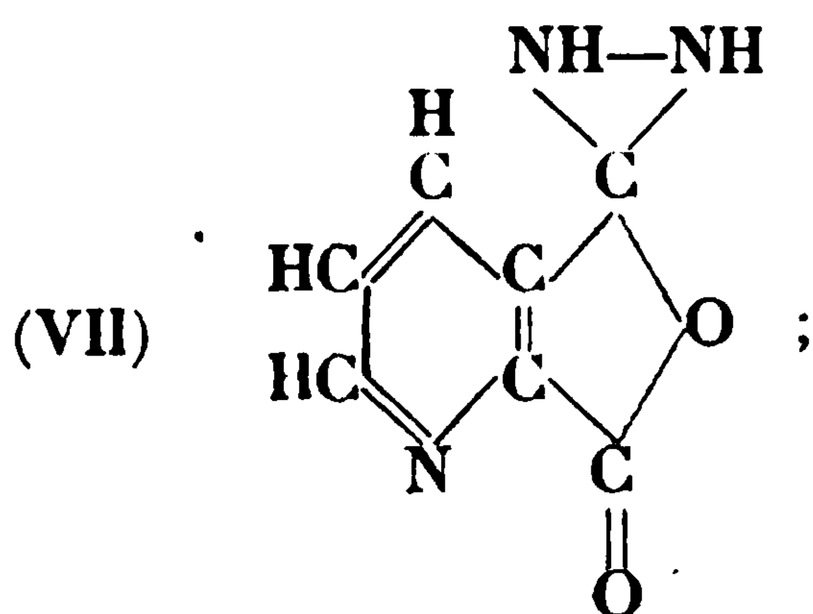
La constitution du produit ainsi obtenu pourrait être un des quatre schémas : V, VI, VII, VIII.

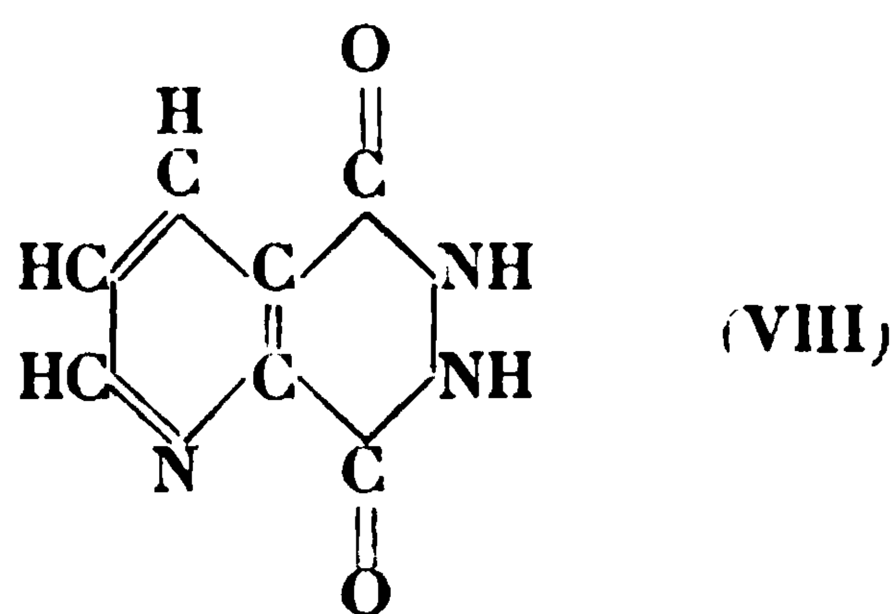
En adoptant les arguments que Foersterling et Radulescu développent pour établir la constitution de la phtalhydrazide, j'arrive à la conclusion que la seule formule de structure qui convient au produit de condensation obtenu par moi, est la formule VIII.

(3) H. Meyer et J. Mally, *Monats*, 1912, t. 33, p. 314, 410.
(4) S. Blumenfeld, *Monats*, 1895, t. 16, p. 709 et suivantes.

(V) 

;  (VI)

(VII) 

;  (VIII)

Voici les propriétés sur lesquelles je me suis basé pour admettre la formule de constitution VIII pour la substance ainsi obtenue :

Elle est très stable à la chaleur, se sublimant sans décomposition;

Ne donne aucun composé de condensation avec la benzaldéhyde;

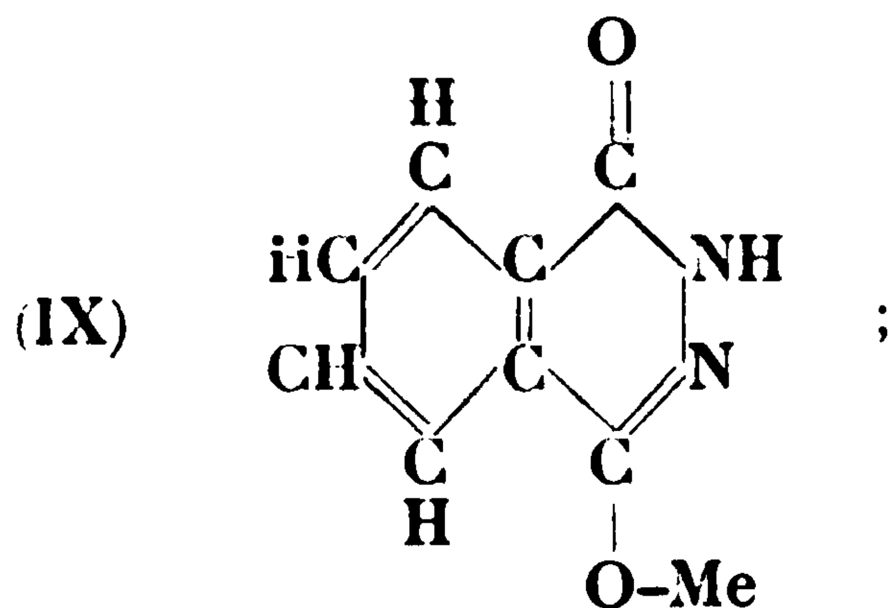
Ne s'oxyde pas par HgO;

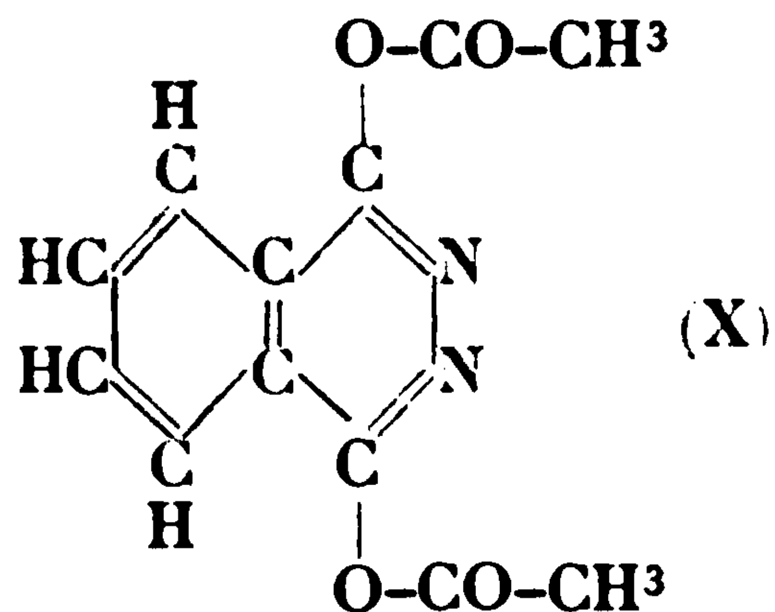
Elle reste inaltérée par l'ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique, l'acide acétique ou KOH;

Elle a un caractère nettement acide pouvant être titrée avec NaOH. De cette façon elle apparaît comme monoacide, ainsi que la phtalhydrazide. Les sels métalliques que l'on peut obtenir de cette substance sont du type IX.

Cette substance est oxydée par l'acide azotique avec formation d'acide quinoléique (pyridine-2.3-dicarbonique).

La substance traitée par l'anhydride acétique donne un dérivé diacétylé du type X. Il est assez stable, n'étant pas alcoolysé comme le dérivé similaire de la phtalhydrazide. Bouilli avec de l'alcool pendant un temps assez prolongé il garde sa composition inaltérée.

(IX) 

;  (X)

Les essais faits pour obtenir un dérivé méthylé de la substance étudiée dans ce travail n'ont pas abouti au résultat désiré, à cause — très probablement —, que CH^3I s'est additionné premièrement

à l'atome d'azote du noyau pyridique, en donnant ultérieurement des produits plus compliqués.

De tous ces caractères que j'ai énumérés, ainsi que de son étude spectrale (voir plus bas), l'unique formule de constitution qui revient au produit de la condensation de l'anhydride quinoléique et de l'hydrazine est donc la formule VIII.

Le nom le plus propre pour cette substance est celui de quinolylhydrazide.

Etude spectrale de la quinolylhydrazide.

Une épreuve expérimentale que j'ai cru nécessaire d'apporter pour soutenir la formule de constitution VIII, donnée à la quinolylhydrazide, a été aussi son étude spectrale. Cette étude a été faite en déterminant sa courbe d'extinction dans l'ultra-violet et en la comparant avec celle de la phtalhydrazide ainsi qu'avec celles de l'α-amino-phtalhydrazide et du sel de Na de l'α-nitro-phtalhydrazide (5). Ces deux dernières substances ayant, greffés en α, les groupements NH^2 et NO^2, il serait possible que leurs courbes d'extinction se rapprochent de celle de la quinolylhydrazide. En vérité, on peut faire cette constatation, très nettement, de la comparaison des courbes de la figure 1.

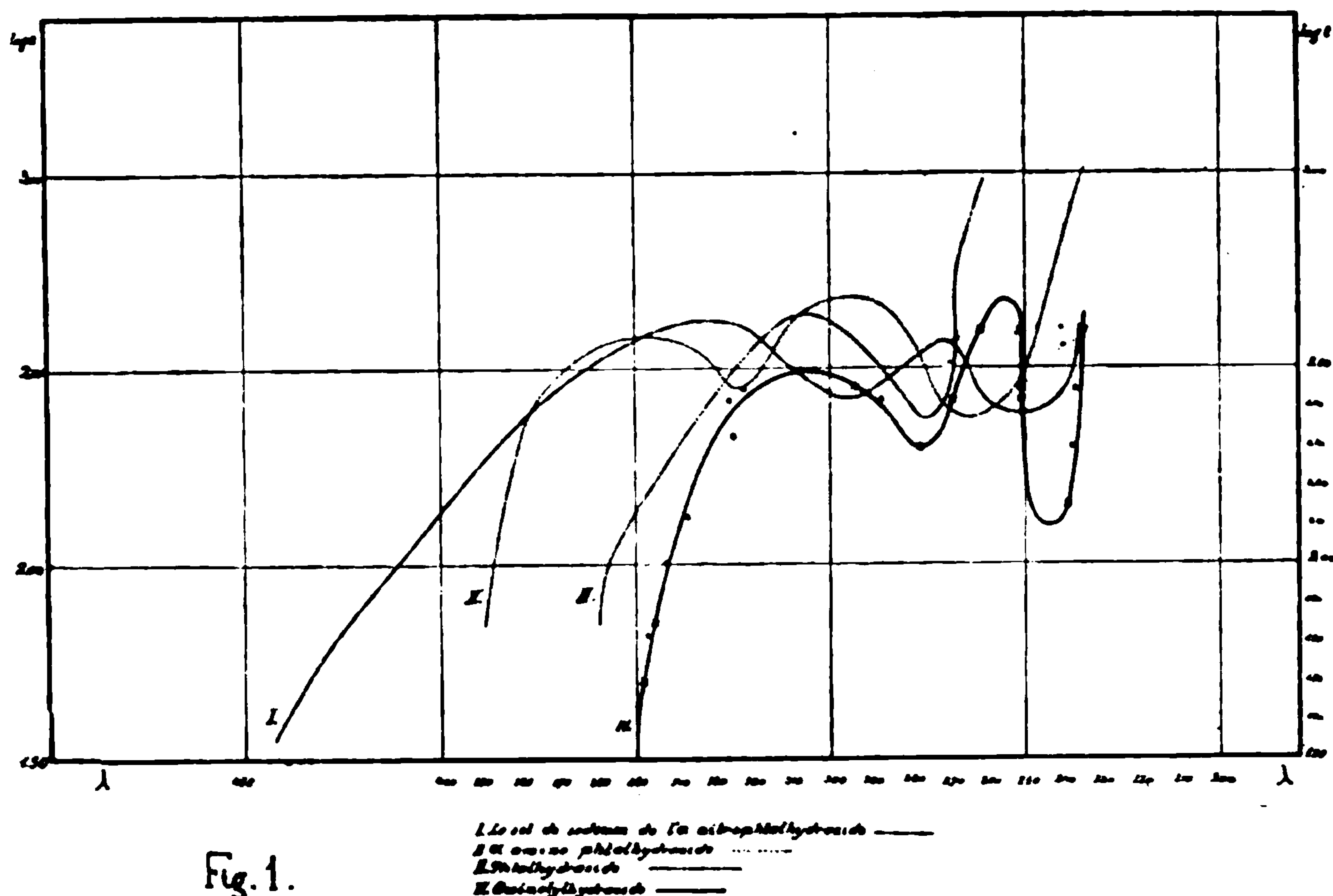


Fig. 1.

(5) L'étude des courbes d'extinction de la phtalhydrazide, l'α-amino-phtalhydrazide, et du sel de Na de l'α-nitro-phtalhydrazide a été faite par D. Radulescu et V. Alexa (*Ph. Ch.*, sous presse). Pour déterminer la courbe d'extinction de la quinolylhydrazide j'ai recouru à l'aide de M. V. Alexa, le spectrographe m'ayant mis à ma disposition tout à fait aimablement par M. le professeur D. Radulescu. Je remplis ici l'agréable plaisir de leur exprimer par cette voie mes remerciements les plus vifs.

Les déterminations ont été faites avec un spectrographe Zeiss à prismes de quartz et à châssis mobile. Le spectre utilisé a été celui du couple Fe-Cu, qui a l'avantage d'un repérage particulièrement commode en ultra-violet. La formule utilisée a été :

$$\varepsilon = \frac{\log a}{c.d.}$$

dans laquelle a est le dénominateur de la fraction qui représente l'affaiblissement de l'intensité de la lumière et d est l'épaisseur en mm.

Les courbes ont été tracées ayant pris comme abscisses les longueurs d'onde λ et comme ordonnées les log. ε.

On a employé une solution 1/1000 normale de quinolylhydrazide.

Voici les données numériques pour la courbe d'extinction de la quinolylhydrazide. Pour les autres courbes voir le travail de Radulescu et Alexa (*loc. cit.*).

λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε
235	2.60	251	2.60	287	2.42	337	2.12
237	2.45	251	2.42	294	2.45	342	2.00
238	2.30	261	2.60	322	2.45	345	1.85
239	2.15	269	2.42	325	2.33	347	1.82
251	2.45	277	2.30	326	2.42	348	1.70
						349	2.00

De l'étude comparative de ces courbes d'extinction on peut constater :

1° L'allure générale de la courbe d'extinction de la quinolylhydrazide se rapproche de celle de l'α-NH^2-phtalhydrazide et de celle donnée par le sel de Na de l'α-NO^2-phtalhydrazide, présentant toutes les trois 2 maximums et 2 minimums;

2° La courbe d'extinction de la phtalhydrazide ne présente qu'un maximum et un minimum;

3° La courbe d'extinction de la quinolyihydrazide est déplacée vers l'ultra-violet.

Le fait que les courbes d'extinction de la quinolyihydrazide, de l'α-NH^2-phtalhydrazide et du sel de Na de l'α-NO^2-phtalhydrazide, présentent chacune 2 max. et 2 min.; ainsi que le déplacement vers l'ultra-violet de la courbe d'extinction de la quinolyihydrazide, pourrait s'interpréter comme dû à l'influence exercée par l'atome d'azote qui fait partie du cycle pyridique ou compris dans une fonction quelconque.

Dans la courbe d'extinction de la quinolylhydrazide, où l'atome d'azote fait partie du cycle pyridique, les inflexions de la courbe sont plus accentuées et on observe aussi un effet hypsochrome.

Dans le tableau qui suit sont groupés les max. et les min. pour toutes les quatre courbes.

	Maximum		Minimum	
	λ	log ε	λ	log ε
1. Quinolylhydrazide.	305 255	2.48 2.67	277 245	2.30 2.14
2. Phalhydrazide.	305	2.63	275	2.37
3. α-NH^2 phtalhydrazide.	350 295	2.58 2.68	323 265	2.45 2.38
4. Le sel de Na de l'α-NO^2 phtalhydrazide	330 272	2.62 2.57	298 255	2.43 2.40

Partie expérimentale.

A. *Action de l'hydrate d'hydrazine sur l'anhydride quinoléique.*

a) 5 gr. (approx. 1/30 mol.) d'anhydride quinoléique pur sont dissous à chaud dans 12-14 cc. d'acide acétique cristallisable et à la solution ainsi obtenue on ajoute 2 gr. d'hydrazine (1-4 gr. calculé), qu'on laisse couler sur la partie supérieure du réfrigérant. On fait bouillir sur la flamme, en agitant constamment. Après 10-15 minutes d'ébullition on observe que tout se prend en masse; on arrête alors de chauffer, on laisse refroidir et ensuite on filtre la quinolylhydrazide, qui est presque pure. Le rendement est presque quantitatif; il faut toutefois remarquer que dans le filtrat on trouve encore une petite quantité d'hydrazide que l'on peut obtenir par l'évaporation de la solution acétique. La substance pure fond à 311-312°C.

b) On obtient cette hydrazide, en travaillant aussi en milieu alcoolique, mais dans ce cas les résultats sont bien moindres, les rendements descendent parfois au-dessous de 50 0/0, et la substance n'est plus si pure, ayant besoin d'une purification spéciale.

La quinolylhydrazide est relativement facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable ou aqueux, dans l'alcool dilué et dans l'eau. La solubilité est sensiblement accrue à chaud, pour les solvants considérés. On peut la purifier très commodément dans l'eau, en obtenant des aiguilles fines, microcristallines, incolores qui s'unissent aux extrémités donnant des rosettes. Ainsi agglomérés les cristaux paraissent colorés faiblement en crème. Quand la solution aqueuse est plus diluée, on obtient des cristaux aciculaires plus longs et soyeux qui fondent à 311-312°C.

Analyse (6). — I. Subst., 0gr,0605; CO^2, 0gr,1149; H^2O, 0gr,0195. — II. Subst., 0gr,1131; CO^2, 0gr,2135; H^2O, 0gr,0340. — III. Subst., 0,00379; N^2 sec, 0cc,915, (0cc,8976) à 23°C et 736 mm. — IV. Subst., 0gr,005565, N^2 sec, 1cc,36 (1cc,3328) à 21°C et 733mm,5. — Calculé pour $C^7H^5O^2N^2$ (163,07) : C 0/0, 51,51; H 0/0, 3,09; N 0/0, 25,77. — Trouvé : I. C 0/0, 51,89 ; H 0/0, 3,58. — II. C 0/0, 51,48, H 0/0, 3,35. — III. N 0/0, 25,67. — IV. N 0/0, 26,13.

La quinolylhydrazide est presque insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, l'ester acétique, le $CHCl^3$, le CCl^4 et le benzène. C'est une substance extrêmement stable, restant inaltérée par le traitement à l'acide acétique cristallisable, HCl concentré ou dilué, aussi bien à froid qu'à l'ébullition.

KOH n'hydrolyse pas cette substance, mais seulement la salifie, en donnant — même après une ébullition prolongée —, le sel monopotassique.

La solution aqueuse de cette hydrazide a un caractère nettement acide, rougissant le papier bleui de tournesol. L'acidité peut être déterminée en titrant par NaOH (approx. 1/10 normal), employant comme indicateur la phénolphtaléine. De cette façon la quinolhydrazide apparaît comme une substance monoacide.

Analyse. — Subst., 0gr,1835; NaOH 11cc,4 (1 cc. = 0gr,003927 NaOH. — Calculé pour 1 Mol. NaOH : NaOH, 0/0, 24,52.— Trouvé : 0/0, 24,40.

La quinolylhydrazide pure fond à 311-312°C, se sublimant sans décomposition, à une température plus élevée que son point de fusion, en petites aiguilles brillantes, d'une pureté absolue.

Sel de potassium. — On suspend 1 gr. de quinolylhydrazide dans un peu d'eau distillée et l'on ajoute exactement la quantité calculée de KOH pour former le sel monopotassique. Par agitation et léger chauffage, l'hydrazide passe en solution; celle-ci se colore en jaune clair. Par évaporation de la solution au bain-marie, on obtient le sel monopotassique, cristallin sous forme d'aiguilles fines colorées en crème jaune clair. Après l'avoir bien essoré sur le filtre pour enlever le plus possible la solution aqueuse, on fait tomber goutte à goutte de l'eau très froide sur le filtre et l'on recristallise dans l'alcool dilué, en l'obtenant assez pure. Les cristaux secs ont l'aspect feutré.

Analyse. — I. Subst., 0gr,003995; N^2 sec, 0cc,74 (0cc,7252) à 19°C et 740 mm. — II. Subst., 0gr,1015; SO^4K^2, 0gr,04463. — Calculé pour $C^7H^4O^2N^2K$ (201, 162) : N 0/0, 20,89; K 0/0, 19,43. — Trouvé : I. N 0/0, 20,21. — II. K 0/0, 19,72.

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau même à froid. A cause de cela je n'ai pas pu en obtenir une meilleure analyse.

Les essais faits pour obtenir le sel dipotassique, par un grand excès de KOH, donnent toujours le sel monopotassique décrit plus haut.

En relation avec ce sel de potassium j'ai aussi étudié l'action de KOH, à l'ébullition, sur la quinolylhydrazide.

(6) Toutes les analyses de l'azote ont été faites d'après la méthode micro de DUMAS. Entre parenthèses, après le volume d'azote lu, se trouve le volume corrigé, obtenu en soustrayant 2 0/0 du précédent. C'est le volume corrigé qui rentrera dans le calcul des analyses.

En faisant bouillir 1 gr. de quinolylhydrazide dans 20 cc. d'eau, avec 1gr,5 de KOH, sur flamme modérée, au réfrigérant ascendant, pendant 1 heure, on obtient le même sel monopotassique. Après la séparation de celle-ci, on précipite par HCl, des eaux-mères, l'hydrazide inaltérée, qui fond après purification, à 311-312°C. La preuve du mélange : *idem*.

Sel d'argent. — On dissout 1 gr. de quinolylhydrazide dans l'eau et l'on ajoute à la solution bouillante, en agitant constamment, un excès de NO^3Ag. De cette façon, à mesure que l'on ajoute NO^3Ag, le sel monoargentique de l'hydrazide précipite immédiatement, de couleur jaune citron, d'un aspect gélatineux, complètement insoluble dans l'eau. On laisse refroidir, on filtre à la trompe sur un assez grand filtre pour qu'il soit plus facile de filtrer le précipité gélatineux, on lave jusqu'à la disparition de la réaction de l'argentoion, et l'on sèche à l'air. Le sel d'argent n'est pas cristallisable. Les analyses ont été faites sur la substance séchée à l'air, obtenue plus haut.

Analyse. — I. Subst., 0gr,3757, Ag, 0gr,1500. — II. Subst., 0gr,3493; Ag, 0gr,1413. — III. Subst., 0gr,00535; N^2 sec, 0cc,77 (0cc,7546) à 21°C et 724 mm. — Calculé pour $C^7H^4O^2N^3Ag$ (269, 942) : Ag 0/0, 39,96; N 0/0, 15,56. — Trouvé : I. Ag 0/0, 39,92. — II. Ag 0/0, 40,45. — III. N 0/0 15,21.

Le sel d'argent est complètement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

Il est très résistant à la lumière; exposé à l'insolation, il garde inaltéré sa couleur jaune citron.

Les essais pour préparer le sel diargentique ne donnent que le sel monoargentique.

B. *Comportement de la quinolylhydrazide envers la benzaldéhyde.*

1 gr. de quinolylhydrazide est mise en suspension dans 15 cc. d'alcool et on ajoute ensuite 15 cc. de benzaldéhyde (un grand excès). On chauffe le tout au réfrigérant ascendant sur un bain d'huile à 150°C, pendant 2 heures. La substance qu'on obtient en évaporant la solution, est purifiée en la faisant cristalliser 2 fois dans l'eau. De cette façon on obtient, presque quantitativement, la quinolylhydrazide initiale, qui fond à 311-312°C, ayant l'épreuve du mélange identique.

Analye. — Subst., 0gr,0024; N^2 sec, 0cc,58 (0cc,5684) à 21°C et 725 mm. — Calculé pour l'hydrazide : N 0/0, 25,77.. — Trouvé : N 0/0, 25,56.

On voit parfaitement de cette façon, que l'essai de condenser l'hydrazide avec la benzaldéhyde ne réussit pas. Ce résultat constitue un des motifs pour lesquels j'ai attribué à la quinolylhydrazide la formule de constitution VIII.

C. *Comportement de la quinolylhydrazide envers les acides.*

a) 1 gr. de quinolylhydrazide est mise en suspension dans 10 cc. d'acide chlorhydrique concentrée (d. 1,19), et l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant une heure et demie au bain-marie. Ensuite on

évapore la solution chlorhydrique et on fait cristalliser la masse résultante deux fois dans l'eau. La substance qui s'obtient fond à 311-312°C, ayant l'aspect et les propriétés identiques, analogues à la quinolylhydrazide initiale. L'acide chlorhydrique n'hydrolyse pas, dans ces conditions, la quinolylhydrazide.

L'effet observé est le même avec HCl dilué (1 : 2).

b) L'acide azotique concentré (d. 1,52) ou dilué (1 : 2), oxyde, à l'ébullition, la quinolylhydrazide. Le produit de l'oxydation résultant est l'acide pyridine-2.3-dicarbonique.

1 gr. de quinolylhydrazide est mis en suspension dans 12 cc. de NO^3H conc. et on fait bouillir pendant une heure et demie, au bain-marie, au réfrigérant à reflux. Après l'évaporation de la solution et la cristallisation de la masse résultante, deux fois dans l'eau, — s'il est nécessaire on peut décolorer au noir animal, — on obtient des cristaux bien formés qui fondent à 190°C, se resolidifiant à une température plus élevée, pour refondre à 230°C. Ce comportement est tout à fait analogue à celui de l'acide pyridine-2.3-dicarbonique. L'épreuve du mélange a le même comportement, avec les mêmes points de fusion.

Pour être sûr que la substance obtenue par l'oxydation de la quinolylhydrazide par NO^3H est en vérité l'acide pyridine-2.3-dicarbonique, je l'ai fait bouillir avec l'anhydride acétique, obtenant ainsi l'anhydride quinoléique, qui — après purification — fond à 134°,5 C.

L'anhydride quinoléique obtenue plus haut a été transformé en quinolylhydrazide par ébullition avec de l'hydrate d'hydrazine, en solution acétique. La quinolylhydrazide ainsi obtenue est parfaitement identique à celle initiale, fondant à 311-312° C, tandis que la preuve du mélange est la même.

De cette façon il est prouvé que NO^3H oxyde la quinolylhydrazide en la transformant en acide pyridine-2.3-dicarbonique.

D. *Dérivé diacétylé de la quinolylhydrazide.*

1 gr. de quinolylhydrazide et 5 gr. d'anhydride acétique fraîchement distillée sont bouillis, sur un bain de paraffine à 150°C, pendant une heure et demie, au réfrigérant ascendant. On filtre à chaud, on évapore à sec sur de la chaux sodée et SO^4H^2 dans le vide; il reste le dérivé diacétylé de la quinolylhydrazide (XI), sous la forme d'une masse blanche cristalline. On fait cristalliser dans l'alcool, obtenant ainsi des aiguilles microcristallines, incolores, qui fondent à 144-147°C.

Analyse. — I. Subst., 0gr,00303; N^2 sec, 0cc,48 (0cc,4704) à 19°C et 730 mm. — II. Subst., 0gr,0048; N^2 sec 0cc,765 (0cc,7497) à 20°C et 738 mm. — Calculé pour $C^{14}H^9O^4N^3$ (247,102) : N 0/0, 17,00. — Trouvé : I. N 0/0, 17,05. — II. N 0/0, 17,24.

Le dérivé diacétylé est facilement soluble dans l'eau, le CH^3OH, le C^2H^5OH, le $CHCl^3$, et l'ester acétique; moins soluble dans l'éther ou le CCl^4. Il se dissout facilement dans NaOH (3 norm.), en le chauffant légèrement, — à 30°, — d'où, par neutralisation avec de l'HCl, on obtient la quinolylhydrazide initiale, qui fond à 311-312°C.

Résumé.

J'ai préparé pour la première fois la quinolylhydrazide (VIII), par la condensation de l'anhydride quinoléique avec l'hydrazine. De tous les comportements de cette substance ainsi que de son étude spectrale, sa constitution est prouvée analogue à celle de la phtalhydrazide.

Malgré que l'allure générale de la courbe d'extinction de la quinolylhydrazide est identique à celle de la phtalhydrazide, — dans sa première partie, — elle a deux maximum et deux minimum, étant déplacée vers l'ultra-violet. Ces caractères sont dus, très probablement, à l'influence de l'atome d'azote du cycle pyridique.

En terminant je dois dire que le présent travail a été entrepris dans le laboratoire de M. le professeur A. Ostrogovich. Qu'il veuille bien me permettre de lui exprimer ici le témoignage de ma gratitude pour le bienveillant intérêt qu'il m'a montré, ainsi que pour les moyens mis à ma disposition.

(Laboratoire de Chimie Générale,
Institut de Chimie, Cluj, Roumanie.)

N° 70. — Sur les proportions de potassium et de sodium contenues dans les plantes qui croissent en eau saumâtre ou sur le bord de la mer; par M. Gabriel BERTRAND et Mme M. ROSENBLATT.

(5.5.1930.)

De nombreuses recherches analytiques, réalisées à l'aide de méthodes exactes, sur des espèces et des organes aussi variés que possible, ont démontré que le potassium et le sodium se trouvent toujours ensemble dans les tissus des plantes, qu'à cet égard il n'y a pas de différence de composition élémentaire qualitative entre les représentants du règne végétal et ceux du règne animal, contrairement à ce que l'on était fondé à croire il y a quelques années (1).

Dans un domaine plus restreint, les mêmes recherches ont encore apporté ou commencé à apporter un autre changement à des notions généralement admises. Il est classique que les cendres des plantes terrestres fournissent, par lessivage et concentration, du carbonate de potassium, tandis que les cendres de certaines plantes croissant au bord de la mer donnent, dans les mêmes circonstances, du carbonate de sodium. Les vieilles industries de la « potasse » et de la « soude » naturelles sont à la base de cette notion. Or, les recherches rappelées plus haut, d'accord, en général,

(1) Gabriel BERTRAND et D. J. PERIETZEANU, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p, 709 et p. 1378; Gabriel BERTRAND et Mme M. ROSENBLATT, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 368 et p. 1133.

avec l'observation devenue courante d'une prédominence élevée du carbonate de potassium sur celui de sodium dans les cendres de beaucoup de plantes terrestres, ne le sont pas quant à celle inverse du carbonate de sodium sur celui de potassium dans les plantes marines. C'est ainsi que chez les Algues le rapport pondéral K/Na ne s'est montré inférieur à l'unité, et seulement un peu inférieur à l'unité, que dans le tiers environ des espèces examinées. Dans les autres, ainsi que dans la Zostère, plante marine du groupe des Phanérogames, le rapport K/Na est aussi élevé que chez certaines plantes terrestres, par exemple, la scorzonère et le maïs.

Il n'était pas impossible que cette contradiction entre la notion classique et les nouvelles données quantitatives n'ait été qu'apparente et due seulement à ce que les espèces autrefois employées pour obtenir la « soude » étaient précisément des espèces tout à fait exceptionnelles sous le rapport de leur richesse relative en sels de sodium. Dans le but d'éclaircir ce point intéressant, nous avons examiné plusieurs plantes croissant au bord de la mer, les unes dans les eaux saumâtres, les autres dans les dunes, et, parmi elles, des espèces qui servaient autrefois à la fabrication de la « soude » naturelle, appartenant aux genres *Salsola*, *Suaeda* et *Salicornia*.

Après une visite de la côte méditerranéenne faite par l'un de nous en vue de trouver une station favorable, MM. les professeurs Pavillard et Canals, de Montpellier, ont bien voulu recueillir, laver et sécher dans les conditions requises pour ce genre de recherches (2), une série de plantes que nous avons ensuite analysées. Ces plantes étaient originaires de Palavas, dans le département de l'Hérault : certaines, franchement halophiles, croissaient dans l'étang saumâtre, d'autres, purement psammophiles, provenaient de la dune de sable, à une faible distance du bord de la mer.

Les récoltes ont porté sur des individus en plein épanouissement et aussi, pour *Salsola Soda*, au moment de la fructification.

A ces plantes nous en avons ajouté trois autres récoltées dans la baie de la Somme, près de Saint-Valéry : *Aster Tripolium* au débouché de la rivière, *Salicornia radicans* recueillie dans la partie ordinairement recouverte par les marées et *Obione portulacoïdes* dans le sable au bord de la baie. Ces trois espèces ont, cela va de soi, été préparées pour les analyses avec les mêmes précautions que les précédentes.

Chaque analyse a été effectuée sur un poids de plante séchée correspondant à 100 grammes de matière fraîche. Les cendres, préparées en deux temps, une carbonisation et une calcination séparées par un lessivage, ont été amenées par dissolution dans l'eau à 50 centimètres cubes. Enfin, on a dosé dans 10 centimètres cubes le potassium par l'acide perchlorique et, dans 10 autres centimètres cubes, le sodium par le mélange d'acétate d'uranyle et d'acétate de magnésium (3). Pour se rendre compte du degré

(2) Ces précautions ont été décrites dans les publications précitées.
(3) On trouvera une description détaillée de la méthode employée dans : Gabriel BERTRAND, *Ann. Sc. agron.*, 1929, t. 46, p. 1.

Noms des espèces examinées		Teneur en potassium et en sodium pour 100 de			Rapport K/Na
		matière fraîche	matière fraîche	cendres	
Salsola Kali L. (Salsolacées), halophile	K	0,652	4,75	21,79	10,56
	Na	0,062	0,450	2,06	
Pancratium maritimum L. (Amaryllidées), psammophile	K	0,380	3,14	27,31	7,63
	Na	0,050	0,411	3,58	
Crucianella maritima L. (Rubiacées), psammophile	K	0,358	0,999	6,15	6,59
	Na	0,054	0,152	0,934	
Medicago marina L. (Papilionacées), psammophile	K	0,373	1,24	12,23	5,49
	Na	0,068	0,226	2,22	
Salsola Soda L, (Salsolacées), halophile, en fleurs,	K	0,599	3,88	11,89	5,45
	Na	0,110	0,712	2,18	
Obione portulacoides Moq. (Salsolacées) (4), halophile, tiges et feuilles.	K	0,410	1,61	9,98	2,2
	Na	0,204	0,803	4,96	
Euphorbia Paralias L. (Euphorbiacées), halopsammophile	K	0,222	0,900	12,17	2,02
	Na	0,110	0,446	6,03	
Salicornia radicans Sm. (Salsolacées), halophile	K	0,412	2,97	7,96	1,76
	Na	0,234	1,68	4,51	
Cakile maritima Scop. (Crucifères), halopsammophile	K	0,229	2,00	15,89	1,58
	Na	0,146	1,26	10,04	
Obione portulacoides Moq. (Salsolacées) (5), halophile	K	0,574	3,44	12,89	1,45
	Na	0,398	2,37	8,89	
Salsola Soda L. (Salsolacées), halophile, en fruits	K	0,561	2,88	8,43	1,40
	Na	0,399	2,05	6,00	
Cakile maritima Scop. (Crucifères), halopsammophile	K	0,238	2,30	12,44	1,17
	Na	0,202	1,96	10,58	
Suaeda fruticosa L. (Salsolacées), halophile	K	0,370	2,59	7,48	0,83
	Na	0,444	3,10	8,97	
Salicornia fruticosa L. (Salsolacées), halophile	K	0,325	1,47	5,67	0,77
	Na	0,418	1,90	7,28	
Aster Tripolium L. (Composées), halophile, en fleurs	K	0,166	0,836	7,30	0,63
	Na	0,263	1,33	11,61	
Inula crithmoides L. (Composées), halophile	K	0,167	1,11	4,57	0,45
	Na	0,374	2,49	9,68	

(4) A l'état de rameaux feuillus, de Saint-Valery-sur-Seine.
(5) De Palavas.

d'exactitude de la méthode employée, on a fait en double l'une des analyses (sur *Cakile maritima*).

Nous présentons sous forme de tableau, p. 641, les résultats obtenus, rangés d'après la valeur décroissante du rapport K/Na.

Après avoir observé que les résultats de la double analyse sont aussi concordants que possible, on constate que le rapport K/Na est, dans la majorité des cas, notablement supérieur à l'unité. C'est, comme on pouvait le prévoir, plutôt chez les plantes halophiles que chez les plantes psammophiles que ce rapport est le plus bas; mais la végétation en eau saumâtre n'entraîne pas fatalement une prédominance du sodium sur le potassium. A cet égard, les résultats fournis par *Salsola Soda* et *Salsola Kali* sont très démonstratifs : le rapport K/Na est chez ces plantes à « soude », les plus classiques, comparable à celui de bien des plantes terrestres, telles que le chou, le plantain et le tabac rustique.

Enfin, il est intéressant de noter que parmi les variations de composition chimique qui se sont produites chez *Salsola Soda* pendant la période de passage des fleurs aux fruits, une diminution relative du potassium a été en quelque sorte compensée, du moins au point de vue de la pression osmotique, par une augmentation relative du sodium :

	Matière sèche	0/0 de la matière sèche			Rapport K/Na
		cendres totales	K	Na	
Salsola Soda en fleurs..........	15,44	5,04	3,88	0,712	5,45
— — en fruits..........	19,44	6,65	2,88	2,05	1,40

En résumé, les nouveaux résultats que nous publions aujourd'hui confirment la conclusion à laquelle nous étions déjà arrivés de l'inexistence d'une ligne de démarcation, quant à la présence des métaux alcalins, entre les plantes qui croissent dans les milieux purement terrestres et celles qui se développent dans les milieux salés. Toutes les plantes renferment à la fois du potassium et du sodium, avec une prédominance générale, parfois même considérable, du premier métal sur le second. C'est seulement chez une partie, environ un tiers, des plantes adaptées aux milieux riches en chlorure de sodium que l'on peut constater un rapport inverse; encore doit-on observer qu'il n'y a pas alors un grand excès du sodium sur le potassium.

L'appellation de « soude » que l'on donnait autrefois au mélange salin retiré des cendres de certaines plantes du bord de la mer n'a rien à voir avec l'oxyde de sodium qui n'était pas encore connu; elle vient simplement de ce que la plupart des plantes utilisées portaient le nom vulgaire de Soudes.

N° 71. — Recherches sur la présence et la répartition du titane chez les animaux; par M. Gabriel BERTRAND et Mme VORONCA-SPIRT.

(27.4.1930.)

Il est maintenant démontré que le titane, présent partout dans le sol, est absorbé par les plantes et se retrouve dans leurs diverses parties (1). Est-il retenu plus tard dans le corps des animaux et, dans ce cas, en quelles proportions est-il fixé par les organes?

Un chimiste anglais, Rees, a publié en 1835, qu'il avait reconnu du titane au chalumeau en examinant les cendres du sang et des capsules surrénales de l'homme (2), mais cette assertion a été contredite quelques années plus tard par Marchand (3). A son tour, Baskerville a fait connaître, en 1899, qu'il avait dosé par la méthode de Weller de petites quantités d'acide titanique dans quatre échantillons d'os et de chair provenant de l'homme et du bœuf (4); cependant ni Shoofs (5), ni Lehman (6), n'ont rien trouvé dans la suite, en appliquant la même méthode aux divers organes du cobaye et du chat.

Pour apporter une première contribution à la connaissance de cette question controversée et d'un grand intérêt biologique, nous avons réalisé une cinquantaine d'expériences sur des tissus séparés ou sur des corps entiers appartenant à une vingtaine d'espèces animales, en utilisant la technique qui nous a servi à étudier la présence et la répartition du titane chez les plantes (7).

C'est ainsi que nous avons analysé le foie, le cœur, les poumons, les reins, les muscles, parfois le cerveau, la moelle épinière, les poils, le sang du cheval, du veau, du mouton, du porc et du lapin; que nous avons examiné le foie du poulet, le corps entier de divers poissons, crustacés et mollusques. Les prises d'essai ont été uniformément de 100 grammes de matières fraîches. Le tube digestif des poissons a toujours été vidé de son contenu. Les crustacés et les mollusques ont été au préalable débarrassés de leur carapace ou de leur coquille.

D'après ces nouvelles expériences, le titane existe dans les animaux, mais en proportions assez nettement différentes selon les organes et selon les espèces.

Dans le cheval, le veau, le mouton et le porc, le foie s'est montré constamment l'organe le plus riche en titane (de $0^{mgr},5$ à $0^{mgr},6$ par kilogramme frais); le cœur, les poumons et les reins ont accusé des teneurs à peu près égales les unes aux autres et voisines de la moitié de celles du foie; les muscles ne nous ont jamais donné, au

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1929, t. 45, p. 1044 et 1930, t. 47, p. 102.
(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1835, t. 5, p. 134.
(3) *Ibid.*, 1839, t. 16, p. 372.
(4) *Journ. Amer. chem. Soc.*, 1899, t. 21, p. 1099.
(5) *Bull. Ac. Méd. de Belgique* (5), 1922, t. 2, p. 473.
(6) *Chem. Zeit.*, 1927, t. 51, p. 793.
(7) *Bull. Soc. chim.* (4), 1929, t. 45, p. 1044.

Noms des animaux et des organes examinés	Titane en milligr. par kil. de matières fraîches	Titane en milligr. par kil. de matières sèches	Titane en milligr. par kil. de cendres
Cheval (*Equus cab.* L.), foie	0,06	0,20	2,83
— (—), cœur	0,03	0,14	2,63
— (—), poumon	0,03	0,15	2,91
— (—), rein	0,03	0,17	2,19
— (—), muscle, sang	ind.(8)	ind.	ind.
Veau (*Bos taur.* L.), foie	0,06	0,20	3,00
— (—), cœur	0,03	0,14	2,37
— (—), poumon	0,03	0,13	1,81
— (—), rein	0,03	0,12	2,00
— (—), muscle, cerveau, moelle.	ind.	ind.	ind.
Mouton (*Ovis ar.* L.), foie	0,06	0,20	3,33
— (—), cœur	0,03	0,13	2,60
— (—), poumon	0,03	0,14	1,67
— (—), rein	0,03	0,16	2,19
— (—), muscle, cerveau	ind.	ind.	ind.
Porc (*Sus srof.* L.), foie	0,05	0,16	2,56
— (—), cœur	0,03	0,13	2,47
— (—), poumon	0,03	0,13	1,72
— (—), rein	0,03	0,16	2,30
— (—), muscle, cerveau	ind.	ind.	ind.
Lapin (*Lepus cunn.* L.), foie, cœur poumon, rein, muscle, cerveau	ind.	ind.	ind.
Lapin (*Lepus cunn.* L.), poils	0,21	0,22	13,9
Poulet (*Gallus dom.* L.), foie	ind.	ind.	ind.
Merlan (*Merlang. vulg.* L.), entier, tube digestif vidé	0,09	0,40	3,53
Hareng (*Clup. har.* L.), entier, tube digestif vidé	0,05	0,18	2,27
Maquereau (*Scomb. scomb.* L.), entier, tube digestif vidé	0,03	0,12	1,32
Carpe (*Cyprin. carp.* L.) entière, tube digestif vidé	0,04	0,15	1,61
Eperlan (*Osmer. éperl.* L.), entier, tube digestif vidé	0,03	0,13	1,35
Huître portugaise (*Gryph. ang.* Lam.), sans coquille	0,30	2,14	13,17

(8) C'est-à-dire en trop petite quantité pour être dosable.

Noms des animaux et des organes examinés	Titane en milligr. par kil.		
	de matières		de cendres
	fraîches	sèches	
Coque (*Card. ed.* L.), sans coquille	0,30	2,05	11,08
Moule (*Mytil. ed.* L.), sans coquille	0,60	2,73	32,18
Coquille St Jacques (*Pecten Jac.* L.), sans coquille	0,18	0,83	10,88
Escargot de Bourgogne (*Helix pom.* L.), sans coquille	0,06	0,36	3,53
Petit-gris (*Helix asp.* L.), sans coquille	0,06	0,46	3,44
Tourteau (*Platyc. pag.* L.), sans carapace	0,60	3,40	21,40
Langoustine (*Nephr. norw.* L.), muscles de la queue	0,12	0,63	6,21
Langoustine (*Nephr. norw.* L.), organes céphalothoraciques	3,24	17,43	67,31

contraire, assez de titane pour obtenir une réaction positive avec le peroxyde d'hydrogène. Il en a été de même avec le cerveau, la moelle épinière et le sang.

En opérant sur les organes du lapin, nous nous attendions à rencontrer des résultats analogues. Nous avons eu la surprise de constater que ces organes, y compris le foie, ne renfermaient pas assez de titane pour permettre d'en déceler la présence dans les conditions où nous étions placés.

Nous rappellerons que la quantité absolue de $0^{mgr},025$ ou plutôt de $0^{mgr},03$ de titane était la plus petite que nous pouvions reconnaître. Comme nous opérions sur 100 gr. de tissus frais, cela équivalait à une proportion voisine de $0^{mgr},3$ par kilogramme. C'est déjà la proportion très petite que nous avons rencontrée dans le cœur, les poumons et les reins des quatre premiers mammifères étudiés plus haut.

Par contre, les poils prélevés sur les peaux de deux lapins du laboratoire qui avaient été soigneusement lavées au savon, rincées et séchées, ont fourni la proportion relativement grande de $2^{mgr},2$ de titane par kilogramme.

Le foie du poulet ne nous a pas donné de résultat positif, toujours en opérant sur 100 grammes. Nous n'avons pas examiné les plumes du même animal, craignant de ne pouvoir les débarrasser, à cause de leur contexture, des poussières minérales, peut-être titanifères, qui devaient les souiller.

Dans le corps de l'éperlan, du maquereau, de la carpe, du hareng et du merlan, nous avons trouvé des teneurs croissantes de $0^{mgr},3$ à $0^{mgr},9$ de titane par kilogramme de matières fraîches.

Les crustacés et les mollusques sont encore plus riches en titane que les poissons : dans le tourteau, l'ensemble des tissus mous renferme 6 mgr. de métal par kilogramme frais; dans la langoustine, la masse musculaire de la queue, ou plus exactement de l'abdomen, en contient $1^{mgr},2$ et les organes réunis de la tête et du thorax jusqu'à $32^{mgr},5$; enfin, nous avons dosé dans l'escargot de Bourgogne et le petit-gris $0^{mgr},6$, dans la coquille Saint-Jacques $1^{mgr},8$, dans l'huître portugaise et la coque 3 mgr., dans la moule 6 mgr. par kilogramme de matières fraîches retirées des coquilles. Les chiffres trouvés dans les cas du tourteau et des organes antérieurs de la langoustine sont peut-être un peu forts, car il n'a pas été possible de procéder à un nettoyage parfait des tissus examinés; il en est peut-être aussi de même, mais à un degré moindre, dans le cas des mollusques marins : mais ces chiffres doivent être tenus comme valables pour les muscles de la langoustine, faciles à nettoyer, et pour les deux espèces d'escargots, extraites de leurs coquilles pendant le sommeil hivernal.

Il y a donc lieu d'admettre la présence du titane dans les animaux comme établie et de compter désormais ce métal dans la liste des éléments ordinaires de la matière vivante.

N° 72. — Dosage de petites quantités d'arsenic; par MM. F. MARTIN et J. PIEN.

(4.4.1930.)

Les différentes méthodes de recherche et de dosage de traces d'arsenic peuvent être rangées en deux catégories.

1° *Méthodes où l'arsenic est recueilli au cours de l'essai à l'état d'arsenic métalloïdique.*

C'est la méthode de Marsh perfectionnée par Gabriel Bertrand.

Cette méthode est susceptible d'une grande sensibilité et offre l'avantage d'isoler l'impureté elle-même. Mais la réalisation pratique en est longue et délicate et exige un appareillage assez compliqué.

Cette méthode, excellente pour les recherches toxicologiques, est également celle que prescrivent certaines pharmacopées et certains textes ayant trait à l'examen des produits pour analyse (Congrès 1922; essais de Merck, etc...). En pratique elle est inutilisable pour des essais en série.

2° *Méthodes où l'on fait réagir l'hydrogène arsénié sur des sels métalliques.*

En particulier :

a) La *méthode Hefti* modifiée par Sanger et Black puis perfectionnée par Cribier, fait agir l'hydrogène arsénié sur un sel mercurique. C'est également celle de la pharmacopée des Etats-Unis.

Cette méthode n'est pas rapide (elle demande 24 heures). En outre, le papier réactif qu'elle utilise se conserve assez mal. Les résultats qu'elle donne ne sont pas très constants et peuvent causer des déboires.

b) La *méthode Gutzeit* fait agir l'hydrogène arsénié produit dans la réaction sur le nitrage d'argent qui est réduit à l'état d'argent métallique. Jusqu'à présent cette méthode n'a guère été utilisée que comme réaction qualitative.

Nous l'avons reprise et mise au point pour en faire une méthode de dosage commode, rapide et sûre des traces d'arsenic.

Remarque. — Nous avons effectué nos essais suivant deux modes opératoires décrits ci-après.

Le *mode opératoire n° 1*, convenant aux recherches sur d'assez grandes quantités de substance, utilise un appareillage de volume moyen (flacon de 250) et des quantités de réactifs (zinc et acide) assez grandes. Ce mode opératoire, destiné aux essais en grande série devant être très pratique, on y formera des taches d'argent réduit sur des bandes de papier exposées verticalement à l'action de l'hydrogène arsénié comme dans la méthode Cribier.

Le *mode opératoire n° 2* est plus spécialement destiné aux recherches d'arsenic sur de petites quantités de matière. Il utilise de faibles quantités de réactifs ce qui diminue les causes d'introduction accidentelle d'arsenic; l'opération s'effectue dans un appareil de petit volume. De plus, dans ce second mode opératoire nous formons des taches circulaires sur un papier disposé horizontalement et obturant complètement l'orifice de l'appareil ce qui oblige tout le gaz à entrer en contact avec le papier au NO^3Ag.

Les taches, dans le mode opératoire n° 1, se forment sur les deux faces du papier; d'où, dans certains cas, une légère incertitude qui n'exclut cependant pas la possibilité d'un triage facile et sûr.

Les taches, dans le mode opératoire n° 2, se forment sur une seule face et sont uniformes; d'où une grande facilité et une grande certitude d'appréciation même pour de très faibles teneurs en arsenic.

Une variante du mode opératoire n° 2 nous a conduits à atteindre une sensibilité extrême permettant de déceler avec certitude la présence de 0,1 millième de milligramme d'anhydride arsénieux.

I. Mode opératoire n° 1.

1° *Réactifs nécessaires.*

1° Zinc pur en aiguilles.

2° Acide sulfurique pur (solution à 15 0/0 en volume) ou acide chlorhydrique pur (solution à 50 0/0 en volume).

3° Hypochlorite alcalin ainsi constitué :

Soude à 36°Bé............	3 volumes
Eau de Javel............	1 volume

4° Solution de NO^3Ag à 5 0/0.

5° Papier-filtre sans cendres à grain assez gros découpé en bandes de 6 millimètres de large et de 7 à 8 cm. de long.

6° Solution d'ammoniaque diluée (à 1 0/0).

7° Solution à 5 0/0 de paraffine dans l'éther de pétrole.

2° Description de l'appareil.

L'appareil utilisé comprend : (Voir la figure 1).

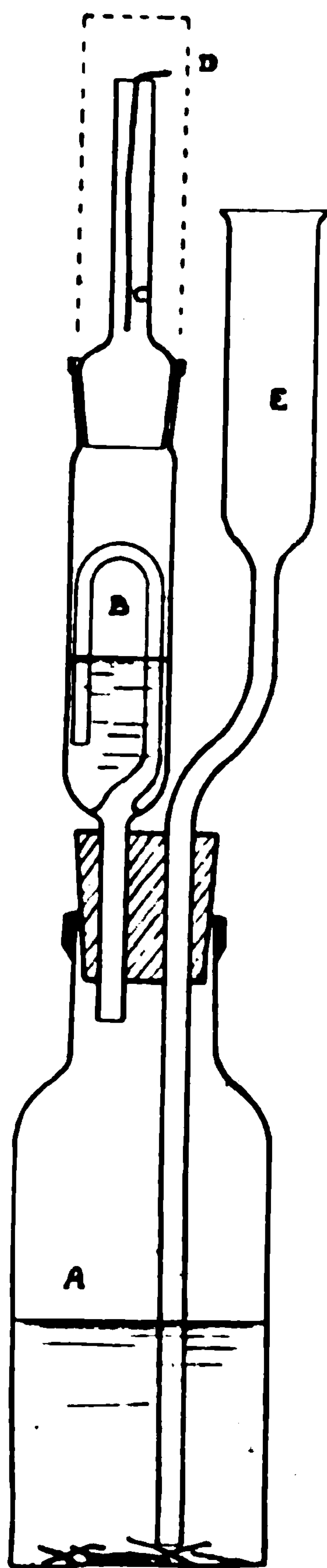


Fig. 1.

1° Un col droit en verre ordinaire de 250 cc. surmonté d'un bouchon de caoutchouc à deux trous.

2° Un laveur B à tube d'adduction de gaz intérieur. La partie upérieure du laveur reçoit le tube C.

3° Le tube C (dont la base élargie est rodée sur la partie supéieure du laveur) a les dimensions suivantes : longueur de la partie ylindrique : 6 centimètres; diamètre intérieur : 6 à 7 millimètres.

4° Le tube C peut être recouvert d'un manchon de papier noir D.

5° Un tube à entonnoir E plonge au fond du col droit.

3° *Marche de l'opération.*

A. *Préparation de l'appareil.*

a) Introduire dans le col droit 10 gr. de zinc pur aiguilles et 25 cc. d'eau distillée.

b) Introduire dans le laveur la solution d'hypochlorite en quantité telle que l'extrémité libre du tube recourbé plonge de 2 cm. environ dans le liquide.

c) Plonger une bande de papier dans la solution de NO^3Ag à 5 0/0 et l'essorer dans des doubles de papier-filtre sans cendres. La placer dans le tube C en repliant son extrémité supérieure de telle façon qu'elle repose sur le bord du tube C.

d) Couvrir le tube C du manchon de papier noir.

L'appareil est alors prêt à fonctionner.

Remarque. — Le barbotage du gaz dans la solution d'hypochlorite alcalin a pour but de détruire l'hydrogène sulfuré qui peut se produire sous l'influence d'impuretés contenues dans la substance soumise à l'essai et qui réduirait le NO^3Ag. Cette solution laisse intact l'hydrogène arsénié et retient également les particules liquides acides qui pourraient être entraînées par le gaz.

B. *Conduite de l'essai.*

On utilise pour chaque essai 50 cc. d'acide sulfurique à 15 0/0 en volume ou 50 cc. d'acide chlorhydrique à 50 0/0 en volume.

Introduire d'abord (par le tube à entonnoir E) 25 cc. de cet acide dilué. Après 5 minutes ajouter le produit à examiner dissous dans 25 cc. d'eau distillée et après une demi-heure introduire les 25 derniers centimètres cubes d'acide.

Si la recherche de l'arsenic porte sur des échantillons d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique remplacer l'acide pur du mode opératoire ci-dessus par l'acide à examiner à la même dilution et avec la même quantité.

On ajoute alors 25 cc. d'eau distillée à l'essai (1).

On pourra être amené dans certains cas à introduire la substance à examiner dissoute, non pas dans 25 cc. d'eau distillée mais dans l'acide pur employé.

Au bout d'une heure l'opération est pratiquement terminée; quoique le zinc ne soit pas alors en général, complètement attaqué,

(1) Dans tous les cas l'appareil contient donc en fin d'opération un volume de liquide égal à 100 cc.

la presque totalité de l'arsenic est passé à l'état d'hydrogène arsénié et a réduit le NO^3Ag du papier.

Le papier est extrait du tube E et examiné immédiatement. La détermiuation de la teneur en arsenic de la prise d'essai se fait par comparaison avec une gamme préparée d'avance.

4° *Préparation des gammes de taches types.*

A. *Formation des taches.*

La formation des taches types s'effectue exactement dans les conditions que nous venons de décrire avec 10 gr. de zinc, 25 cc. d'eau puis 50 cc. d'acide sulfurique à 15 0/0 et enfin 25 cc. d'eau contenant l'As^2O^3 introduit.

On peut avoir intérêt dans certains cas, à établir les gammes des taches et à faire les essais avec des doses doubles de zinc et d'acide (sans changer les quantités d'eau) par exemple quand les réactifs employés sont tout à fait exempts d'arsenic et que le corps soumis à l'essai est lui-même très pauvre en arsenic.

B. *Conservation des taches.*

Les bandes de papier, au sortir de l'appareil, renferment encore du nitrate d'argent non réduit qu'il faut enlever si l'on veut conserver les bandes de papier portant les taches d'argent réduit.

Dès que l'essai est terminé on plonge les bandes de papier dans de l'eau distillée additionnée de 1 0/0 d'ammoniaque. On renouvelle l'eau toutes les 5 minutes pendant une heure. On laisse sécher spontanément les bandes de papier (après passage dans l'alcool pour hâter la dessiccation) et, quand les bandes sont bien sèches on les plonge dans la solution de paraffine dans l'éther de pétrole. On essore les bandes de papier dans du papier liltre. On laisse à nouveau sécher spontanément.

Les bandes ainsi « fixées » peuvent être montées entre deux plaques de verre avec l'indication des quantités absolues de As^2O^3 que les taches représentent.

(Voir ci-contre la reproduction des gammes de taches que nous avons obtenues).

5° *Remarques.*

1° La comparaison des taches obtenues dans l'essai d'un produit et des taches des gammes doit s'effectuer en ayant soin d'examiner les deux faces du papier. L'examen d'une seule face pourrait fausser les appréciations.

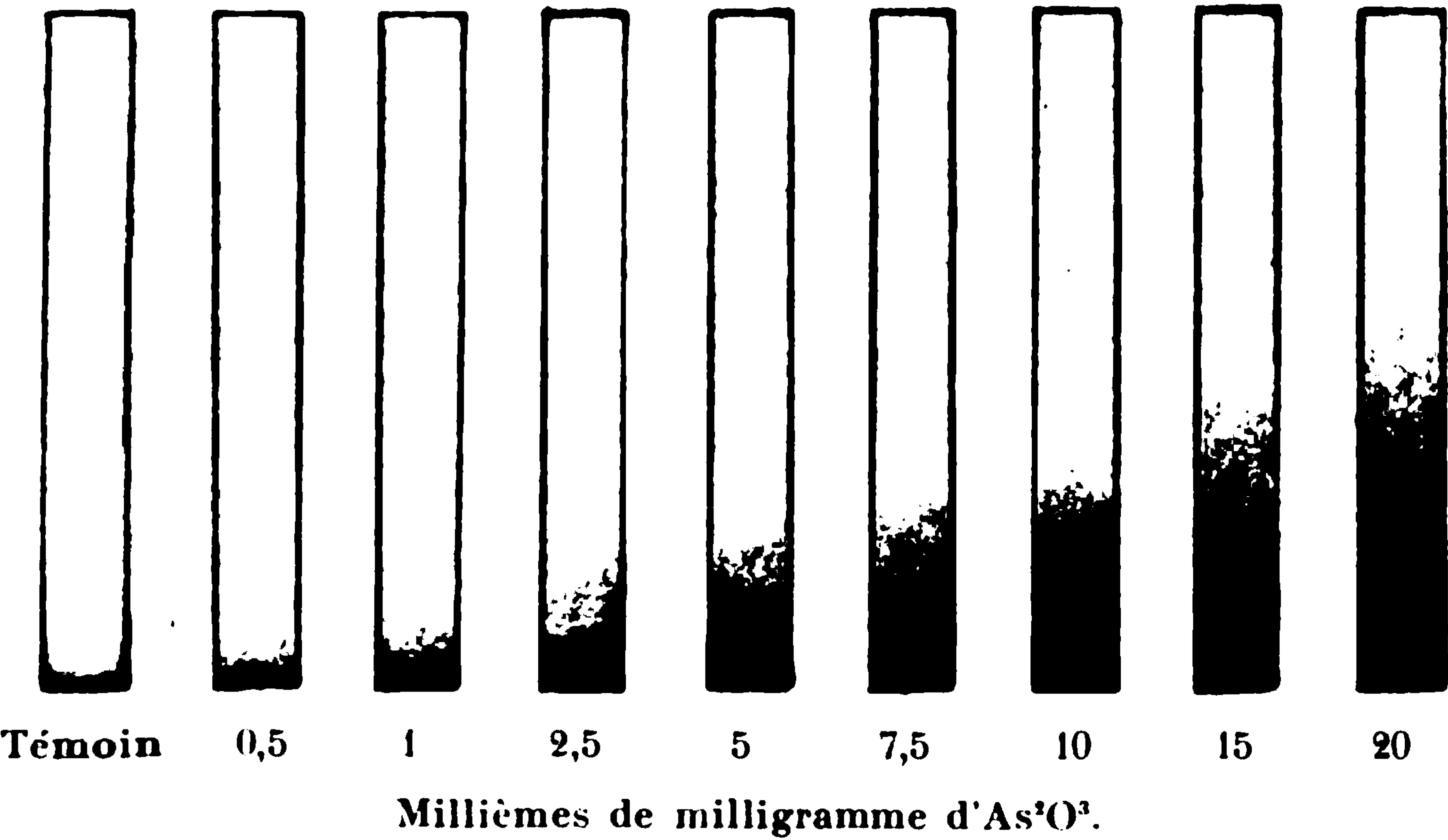
2° La sensibilité de la méthode permet de déceler avec certitude la présence d'une quantité d'acide arsénieux de l'ordre de 1/2 millième de milligramme.

3° La méthode qu'on vient de décrire nécessite l'emploi de quantités assez grandes de zinc et d'acide. Si on ne dispose pas de zinc ou d'acides suffisamment purs on peut avoir une tache témoin égale à celle que donne 1/2 millième de milligramme d'As^2O^3.

GAMMES DE TACHES D'ARGENT RÉDUIT

Obtenues :

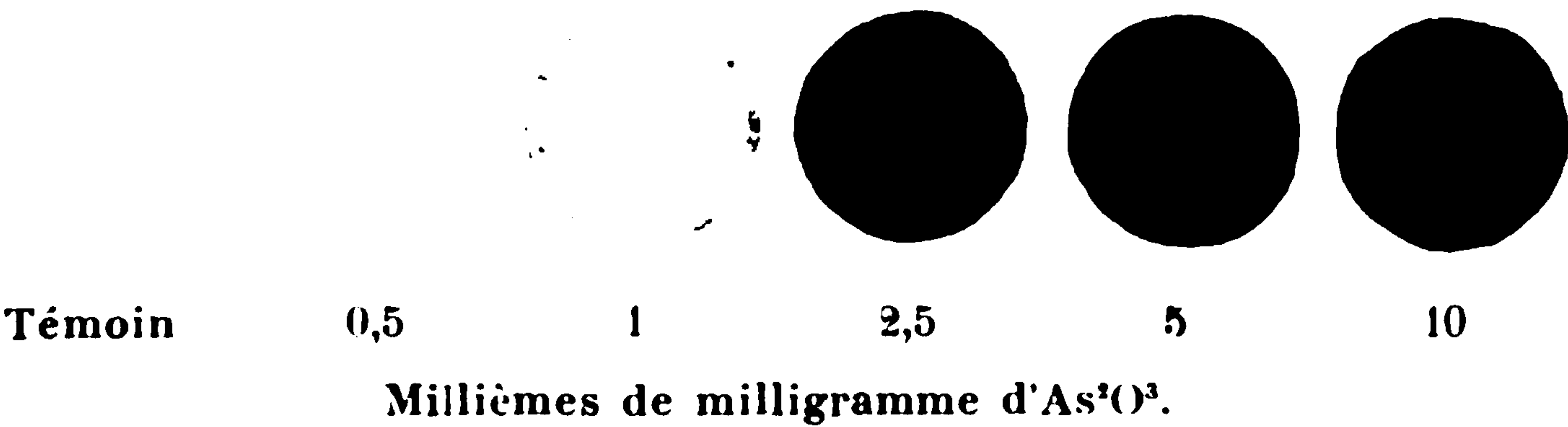
1° Dans le mode opératoire n° 1.



Témoin 0,5 1 2,5 5 7,5 10 15 20

Millièmes de milligramme d'As^2O^3.

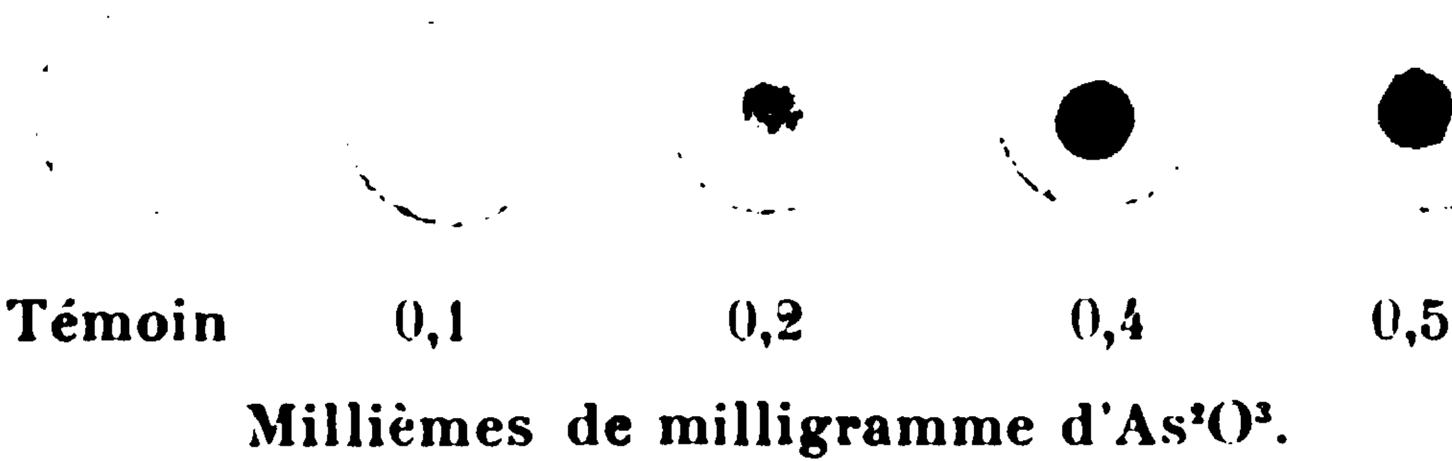
2° Dans le mode opératoire n° 2.



Témoin 0,5 1 2,5 5 10

Millièmes de milligramme d'As^2O^3.

3° Dans le mode opératoire n° 2 modifié.



Témoin 0,1 0,2 0,4 0,5

Millièmes de milligramme d'As^2O^3.

Pour parer à cet inconvénient nous avons modifié le mode opératoire précédent de façon à pouvoir utiliser le cas échéant très peu de zinc et d'acide.

De plus nous avons formé des taches sur un papier disposé horizontalement de façon que tout le gaz vienne au contact du NO^3Ag; le rendement de l'appareil et aussi sa sensibilité sont ainsi augmentés comme le montrent les essais décrits ci-après.

II. Mode opératoire n° 2.

1° *Réactifs nécessaires.*

1° Zinc pur en aiguilles débité en tronçons de 2 mm. de long.
2° Acide sulfurique pur à 50 0/0 en volume.
3° Solution de sous-acétate de plomb.
4° Solution de nitrate d'argent à 5 0/0.
5° Papier filtre sans cendres à grain assez fin découpé en disques de 40 millimètres de diamètre et conservé en flacon bien bouché.
6° Solution aqueuse de gomme adragante à 1 0/0.
7° Solution d'ammoniaque diluée (à 1 0/0).
8° Solution à 5 0/0 de paraffine dans l'éther de pétrole.

2° *Description de l'appareil* (voir la figure 2).

L'appareil comprend :

1° Un tube à essai gros et court A de 2 cm. de diamètre et de 7 cm. de haut bouché avec un bouchon de coutchonc à 2 trous.

2° Un tube à entonnoir B fin et recourbé à sa partie inférieure pour empêcher la sortie du gaz.

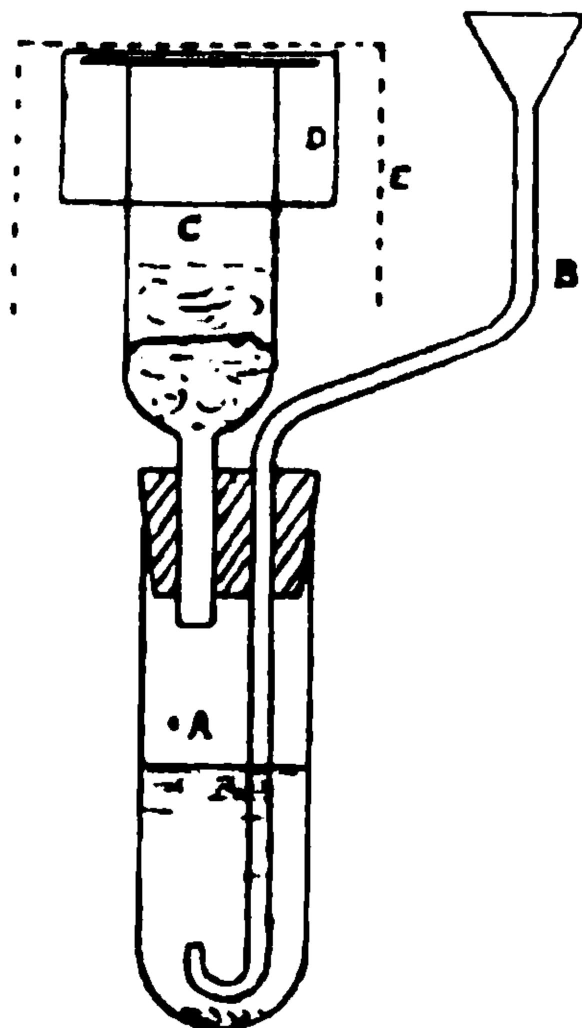


Fig. 2.

3° Un tube C de 2 cm. de diamètre intérieur et de 5 cm. de long prolongé par un tube fin qui traverse le bouchon.

4° Un petit cristallisoir D de 40 mm. de diamètre et de 30 mm. de hauteur pourra recouvrir l'extrémité supérieure du tube C, emprisonnant à l'orifice de ce tube un papier imprégné de NO^3Ag.

5° Un manchon de papier noir E recouvrira le cristallisoir et une partie du tube C.

3° *Marche de l'opération.*

A. *Préparation de l'appareil.*

a) Imprégner un tampon d'ouate de sous-acétate de plomb, bien l'essorer et le placer dans le fond du tube C sur l'orifice d'arrivée des gaz. Un deuxième tampon d'ouate sèche est tassé sur le premier.

b) Introduire dans le tube A 0gr,500 de zinc en tronçons et 5 cc. d'eau distillée (qui serviront à introduire dans l'appareil la substance soumise à l'essai).

c) Plonger un disque de papier dans la solution de NO^3Ag l'essorer dans des doubles de papier filtre sans cendres et le placer horizontalement sur le tube C en le maintenant en place à l'aide du petit cristallisoir renversé.

d) Recouvrir le cristallisoir du manchon de papier noir.

L'appareil est alors prêt à fonctionner.

B. *Conduite de l'essai.*

On utilisera pour chaque essai 2 cc. d'acide sulfurique à 50 0/0.

Introduire d'abord (par le tube à entonnoir) 1 cm^3. de cet acide dilué. Puis, au bout d'une demi-heure, introduire à nouveau 1 cm^3. 40 à 50 minutes plus tard tout le zinc a disparu et l'opération est terminée (elle a duré en tout environ 1 h. 15).

Le papier est extrait du cristallisoir et examiné immédiatement.

La détermination de la teneur de la prise d'essai en arsenic se fait comme précédemment par comparaison avec une gamme préparée à l'avance.

4° *Préparation des gammes de taches types.*

La conservation des taches ne sera possible que si le NO^3Ag qui n'a pas réagi est éliminé. Or, lorsqu'on plonge dans un liquide quelconque les taches circulaires obtenues dans le mode opératoire n° 2, on provoque invariablement un décollement très net de la couche d'argent réduit, même pour de très faibles doses. Ce phénomène, dans le cas des taches allongées du mode opératoire n° 1 ne se produisait que sur une très faible portion de la tache et n'offrait pas d'inconvénients. Ici, il dénature la tache ou l'affaiblit uniformément.

Après un certain nombre d'essais préliminaires nous avons trouvé un moyen simple de « fixer » les taches circulaires. Voici comment il convient d'opérer :

Les disques de papier destinés à la préparation des gammes de taches types seront plongés dans une solution aqueuse de gomme

adragante à environ 1 0/0, séchés à l'air à la température ordinaire, et traités au moment de l'essai par du nitrate d'argent comme dans l'essai ordinaire.

Une fois l'essai terminé on peut impunément plonger les disques dans l'eau très légèrement ammoniacale sans risquer de voir l'argent réduit se détacher. Toutefois le lavage devra, ici, être prolongé beaucoup plus longtemps que dans le cas du papier non gommé : 2 heures, au moins, de lavage à l'eau fréquemment renouvelée sont nécessaires.

Les disques de papier sont ensuite séchés, passés dans la solution éthérée de paraffine, essorés, séchés à nouveau et montés sous verre.

(Voir ci-dessus la reproduction de la gamme de taches que nous avons obtenues).

III. Recherche de très faibles traces d'arsenic.

(moins de 0,5 millièmes de milligramme d'As^2O^3.)

En modifiant légèrement le mode opératoire n° 2 nous sommes parvenus à exalter considérablement la sensibilité de la méthode.

1° *Appareil.*

Le tube C de l'appareil décrit au mode opératoire n° 2 sera muni d'un ajutage C' (voir figure 3) à large base entrant exactement dans le tube à dégagement.

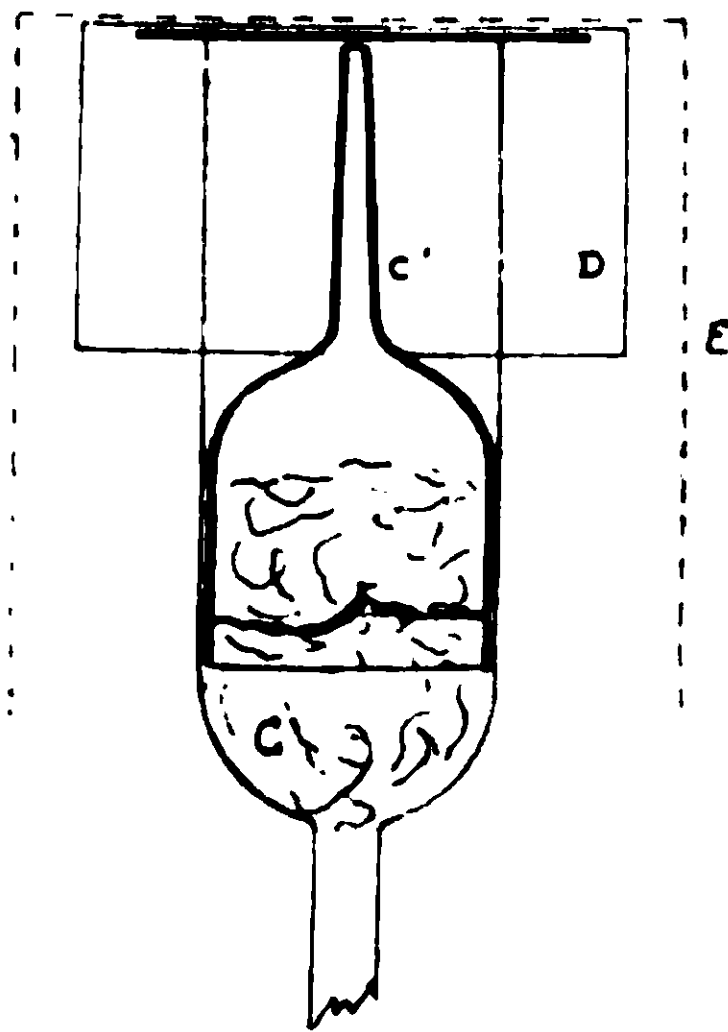


Fig. 3.

Les tampons d'ouate seront placés dans la base de cet ajutage.

La partie effilée se terminera à 1 millimètre environ du papier.

A l'extrémité du tube le diamètre intérieur de la pointe sera d'environ 2 millimètres.

Tout le reste de l'appareil décrit au mode opératoire n° 2, sans changement.

2° *Mode opératoire.*

Le mode opératoire sera le même que le mode opératoire n° 2 avec cette seule différence qu'on prendra 0gr,250 de zinc en petits tronçons (au lieu de 0gr,500) et 1 cm^3 d'acide sulfurique à 50 0/0 (au lieu de 2 cm^3). On maintiendra les 5 cc. d'eau.

L'acide sera introduit en une fois. L'opération dure de 30 à 50 minutes (disparition complète du zinc).

On obtient alors des taches de 2 à 3 millimètres de diamètre qui permettent d'établir une gamme régulière entre 0 et 0,5 millièmes de milligramme de As^2O^3. (Voir ci-dessus la reproduction de la gamme de taches que nous avons obtenue.)

IV. Résumé et conclusions.

Nous avons mis au point une méthode sensible et rapide de recherche et de dosage de faibles quantités d'arsenic par modification de l'essai Gutzeit (action de l'hydrogène arsénié sur le papier au nitrate d'argent).

Nous avons surtout envisagé la possibilité d'effectuer rapidement des dosages en grande série. (Exemple : triage d'un lot de touries d'acide chlorhydrique ou sulfurique.)

Un premier mode opératoire qui permet l'utilisation d'assez fortes quantités de matière à examiner, nous a donné une précision suffisante pour les essais courants.

Dans un second mode opératoire, nous avons étudié la possibilité d'utiliser de très petites quantités de réactifs (zinc, acide sulfurique) et de matière à examiner, tout en conservant une grande sensibilité. La précision des dosages est également augmentée par la façon dont les taches sont obtenues sur le papier au NO^3Ag.

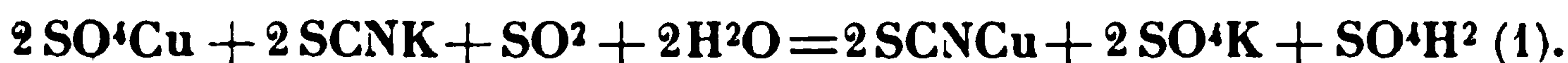
Une variante de ce dernier mode opératoire permet de déceler et même d'apprécier très rapidement (en 1/2 heure) des teneurs excessivement faibles d'arsenic (de l'ordre de 0,1 millième de milligramme d'As^2O^3) sur de très petites quantités de matière.

(Laboratoire de contrôle des usines chimiques, Rhone-Poulenc.)
(Vitry, 28 janvier 1930.)

N° 73. — Précipitation complète du cuivre à l'état de sulfocyanate de cuivre-I. Application de la méthode de dosage des sulfocyanates par l'hypobromite de sodium à sa détermination volumétrique; par **M. J. GOLSE.**

(27.3.1930.)

Rivot (1) est le premier qui ait utilisé pour le dosage du cuivre, l'action qu'exercent les sulfocyanates alcalins, en milieu réducteur, sur les sels de cuivre-II. Avec l'anhydride sulfureux comme agent de réduction, la réaction peut être traduite par l'équation :



$$2\,SO^4Cu + 2\,SCNK + SO^2 + 2\,H^2O = 2\,SCNCu + 2\,SO^4K + SO^4H^2 \quad (1).$$

Dans la technique instituée par Rivot, le cuivre, sous forme de sulfate ou de chlorure, est traité à chaud, en solution neutre ou faiblement acide, — en tous cas exempte de substances oxydantes, en particulier, d'acide azotique, — par un courant d'anhydride sulfureux, ou par une dissolution de ce gaz. Après réduction, la précipitation est réalisée par addition d'une solution de sulfocyanate d'ammonium. Le précipité de sulfocyanate de cuivre-I, recueilli et lavé, est séché, puis chauffé au rouge, d'abord avec du soufre, ensuite dans un courant d'hydrogène. Le cuivre est finalement pesé sous forme de sulfure, SCu^2.

La même réaction a été appliquée par Vohlard (2) au dosage volumétrique du cuivre. Celui-ci est d'abord précipité conformément à la technique de Rivot. Son dosage, qui se déduit de celui du sulfocyanate alcalin resté en solution est une application de la méthode volumétrique due à Charpentier, en 1870, et à laquelle Vohlard attacha son nom en 1878 : Une molécule d'azotate d'argent précipitant une molécule de sulfocyanate alcalin, correspond, d'après l'équation (2), à un atome de cuivre. Si l'on fait usage d'une solution décinormale d'azotate d'argent, 1 centimètre cube de celle-ci mesure donc 1/1000 d'atome-gramme, soit $6^{mgr},35$ de cuivre.

Pour le dosage de quantités peu élevées de cuivre, ce procédé est peu sensible, et il est avantageux de lui substituer une méthode qui fasse correspondre à un même excès de sulfocyanate, un volume plus grand de liqueur titrée. Cette condition se trouve réalisée par l'emploi de la méthode que j'ai fait connaître (3), basée sur l'oxydation complète des sulfocyanates par l'hypobromite de sodium, conformément à l'équation :



$$SCNK + 4\,BrONa + 2\,HONa = SO^4Na^2 + CNOK + H^2O \quad (2)$$

Le titrage peut être alors effectué au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium, dont 1 centimètre cube, équivalent

(1) Rivot, *C. R.*, 1854, t. 38, p. 868.
(2) Vohlard, *Zeit. f. Ann. Chem.*, 1878, t. 18, p. 285.
(3) J. Golse, *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1929, p. 221.

à 1/80000 molécule-gramme d'un sulfocyanate alcalin, correspond par suite à 1/80000 d'atome-gramme, soit à $0^{mgr},79375$ de cuivre.

En vue d'adapter cette méthode au dosage volumétrique du cuivre, je me suis d'abord préoccupé de simplifier les opérations qui conduisent à la formation du sulfocyanate de cuivre-I, et de fixer une technique qui assure une précipitation intégrale.

On peut en effet adresser plusieurs critiques au procédé indiqué par Rivot, ainsi qu'aux diverses variantes qui ont été proposées.

En premier lieu, l'emploi d'un générateur d'anhydride sulfureux, ou la préparation d'une dissolution de ce gaz, apporte une sérieuse complication au dosage.

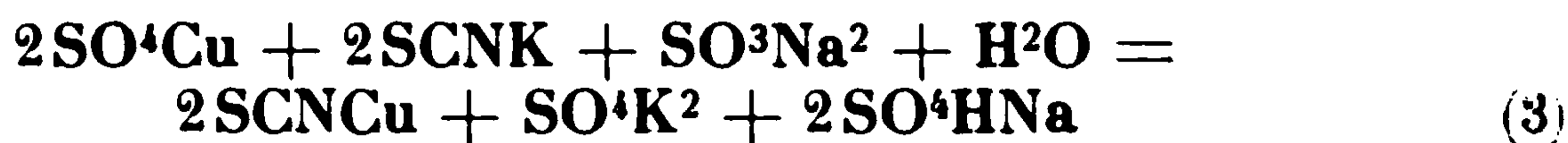
Ensuite, bien que les auteurs n'insistent pas tous sur la difficulté qu'on éprouve à retenir sur un filtre le précipité de sulfocyanate de cuivre, cette séparation est toujours difficile; dans le cas de petites quantités de cuivre, ne donnant lieu qu'à la formation d'un précipité peu abondant, celui-ci est presque colloïdal, et il est pratiquement impossible d'en séparer une liqueur limpide, en vue du dosage du sulfocyanate en excès.

Enfin, le sulfocyanate de cuivre-I n'est pas complètement insolubilisé, et les dosages conduisent toujours à des résultats un peu faibles. Fresenius (1) signale que les pertes augmentent avec l'acidité du milieu. Comme l'oxydation du gaz sulfureux par le sel de cuivre-II produit de l'acide sulfurique, on voit que, même en partant d'une liqueur préalablement neutre, l'acidité qui apparaît, proportionnellement au poids de cuivre en expérience, suffit à fausser les dosages.

La méthode que je propose permet de réaliser un milieu neutre, ne contenant qu'une quantité pratiquement nulle de gaz sulfureux; le sulfocyanate de cuivre-I y est insoluble, et les résultats des dosages sont exacts.

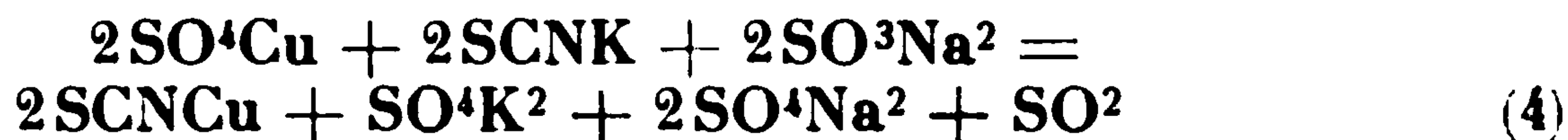
Pour précipiter le cuivre à l'état de sulfocyanate, je me suis adressé comme substance réductrice, non pas au gaz sulfureux ou à sa dissolution, mais au sulfite neutre de sodium.

Ajouté en liqueur neutre, au sel de cuivre préalablement additionné de sulfocyanate alcalin en excès, il produit à froid du sulfocyanate de cuivre-I, conformément à l'équation :



$$2SO^4Cu + 2SCNK + SO^3Na^2 + H^2O = 2SCNCu + SO^4K^2 + 2SO^4HNa \qquad (3)$$

S'il est ajouté un excés de sulfite, l'acidité formée dans la réaction précédente se sature au dépens de l'alcali de ce sel, et libère de l'anhydride sulfureux :



$$2SO^4Cu + 2SCNK + 2SO^3Na^2 = 2SCNCu + SO^4K^2 + 2SO^4Na^2 + SO^2 \qquad (4)$$

Pour que la formation du sulfocyanate de cuivre-I soit complète,

(1) *Traité d'analyse chimique quantitative*; traduction française, 1909, t. 1, p. 376.

on voit qu'il suffit d'une quantité de sulfite égale à celle qui résulte de l'équation (3). En la dépassant légèrement, en est donc assuré de précipiter tout le cuivre. Le sulfocyanate de cuivre se rassemble bien et sa séparation sur filtre ne présente aucune difficulté. Toutefois, on ne doit l'effectuer qu'une fois le milieu rendu neutre, et dépourvu de gaz sulfureux.

La technique à suivre est la suivante :

a) *Précipitation du cuivre.* — Une quantité de sel de cuivre contenant un poids de métal inférieur à celui qui correspond à 25 cc. de solution décinormale de sulfocyanate de potassium (soit 0gr,17125 de cuivre, ce qui équivaut dans le cas du sulfate de cuivre cristallisé, $SO^4Cu, 5H^2O$, à 0gr,62375 de ce sel), est introduite dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, avec environ 25 cc. d'eau distillée. On ajoute 25 cc. de solution décinormale de sulfocyanate de potassium. La solution prend la teinte verte du sulfocyanate de cuivre-II.

Au moyen d'une burette, on fait tomber goutte à goutte, en agitant à chaque addition, une solution aqueuse de sulfite de sodium, à 5 gr. de sel anhydre pour 100 cc. Le précipité de sulfocyanate se forme aussitôt et la liqueur perd peu à peu sa coloration. Lorsque le mélange paraît sensiblement décoloré, on laisse déposer le précipité. Si le liquide surnageant est encore teinté, on ajoute une goutte de la solution de sulfite, et on renouvelle s'il y a lieu cette addition, jusqu'à ce que le liquide, après agitation, et dépôt du précipité, soit tout à fait incolore. Pour assurer une réduction complète, on verse encore une ou deux gouttes de solution sulfitée et on mélange. Tout le cuivre est ainsi transformé en sulfocyanate de cuivre-I.

b) *Elimination de l'acidité et de SO^2.* — On verse d'abord 1 cc. d'acide chlorhydrique étendu au 1/5, puis, après avoir mélangé, on ajoute 0gr,25 de carbonate de calcium précipité. On agite pendant quelques instants. L'acidité contenue dans le mélange se sature et produit du gaz carbonique, qui, en se dégageant, entraîne la presque totalité de l'anhydride sulfureux; on complète alors à 100 cc. avec de l'eau distillée, on agite fortement et on filtre, en repassant s'il y a lieu les premières portions de liquide jusqu'à ce que le filtrat soit absolument limpide.

c) *Titrage.* — 10 cc du filtrat sont introduits dans une fiole bouchant à l'émeri de 250 cc. de contenance. Au cas où il subsisterait des traces d'anhydride sulfureux, il est indispensable de les éliminer, car elles interviendraient concurremment avec le sulfocyanate dans la réduction de l'hypobromite de sodium. On pourrait les chasser en maintenant au bain-marie, le mélange, préalablement acidifié par de l'acide chlorhydrique, mais il est plus simple de les oxyder par la quantité d'iode correspondante :



$$SO^2 + I^2 + 2H^2O = SO^4H^2 + 2IH$$

Cette oxydation peut être réalisée sans inconvénient en présence

de sulfocyanate, qui, en milieu acide, n'est pas altéré par l'iode. Il suffit donc, après addition de 1 ou 2 gouttes d'acide chlorhydrique au 1/5, aux 10 cc. de liquide, de faire tomber goutte à goutte, en agitant, une solution étendue d'iode (solution $n/20$) jusqu'à ce que le mélange reste faiblement coloré en jaune, par une goutte de solution iodée en excès. Il suffit généralement d'une goutte pour que ce résultat soit atteint.

Le liquide est ensuite rendu alcalin au moyen de 1 ou 2 gouttes de lessive d'hydroxyde de sodium; en même temps la coloration due à l'iode disparaît On verse alors 10 cc. de la solution d'hypobromite de sodium :

Brome	1 cc.
Lessive de HONa	10 cc.
Eau distillée, q. s. pour	100 cc.

Après 15 minutes de contact, le mélange est additionné successivement de 10 cc. de solution d'iodure de potassium à 20 0/0 et de 10 cc. d'acide chlorhydrique étendu au 1/5.

On mesure ensuite le volume N cc. de solution décinormale de thiosulfate de sodium, nécessaire pour faire disparaître l'iode libéré.

Un essai témoin est effectué dans les mêmes conditions sur le produit qui résulte de l'action de 10 cc. de la solution d'hypobromite, sur 10 cc. d'une dilution sulfocyanique obtenue en amenant 25 cc. de la solution décinormale de sulfocyanate de potassium, au volume de 100 cc.

Si n est le nombre de centimètres cubes de solution décinormale de thiosulfate employés dans eet essai, la différence (N-n), proportionnelle à la quantité de sulfocyanate non précipité par le cuivre, permet de calculer le poids de cuivre contenu dans la prise d'essai de 10 cc.

Ce poids est donné en multipliant (N-n) par 0gr,00079375.

Dans le cas d'un sulfate de cuivre, on aurait la quantité de sel cristallisé $SO^4Cu, 5H^2O$, réellement contenue dans 10 cc. de filtrat. en multipliant (N-n) par 0gr,003119.

Comme ces 10 cc. correspondent au 1/10 de la quantité de cuivre en expérience, il suffit de multiplier par 10, le produit obtenu, pour en déduire la teneur en cuivre ou en sel de cuivre de la prise d'essai.

Les résultats ci-après, obtenus avec un sulfate de cuivre cristallisé pur, montrent l'exactitude de cette méthode.

On trouvera en regard des poids de sulfate de cuivre mis en expérience, les quantités de sulfite de sodium employées pour la la précipitation du cuivre, ainsi que le nombre de gouttes de solution $n/20$ d'iode qu'il a suffi d'ajouter à 10 cc. du liquide destiné à subir l'action de l'hypobromite. Les chiffres indiqués, montrent, qu'en général, une seule goutte de solution iodée, introduit un excès d'iode, et l'on peut en conclure que l'acide sulfureux se trouvait éliminé. Pour deux essais seulement, le nombre de gouttes a dû

être porté à deux, ce qui n'indique, d'ailleurs, que la présence de traces, d'acide sulfureux :

Sulfate de cuivre en expérience	SO^3Na^2 à 5 p. 100 employé	Iode n/20 ajouté à filtrat	Volume de $S^2O^3Na^2$ employé	(N - n)	Sulfate de cuivre trouvé
gr 0 (témoin)			cc n = 17,95		
0,0542	cc 0,4	1 goutte	N = 19,7	cc 1,75	gr 0,0546
0,1400	1,0	2 gouttes	22,45	4,5	0,1404
0,2520	1,5	2 —	26,0	8,05	0,2511
0,3010	1,8	1 goutte	27,65	9,7	0,3025
0,3854	2,2	1 —	30,25	12,3	0,3836
0,4665	2,5	1 —	32,9	14,95	0,4663
0,5125	3,0	1 —	34,45	16,5	0,5146
0,5966	3,4	1 —	37,1	19,15	0,5973

Le mode opératoire qui vient d'être exposé conduit à effectuer le dosage final, sur le 1/10 seulement du sulfocyanate non précipité par le cuivre.

Quand le poids de cuivre à doser est très peu élevé, il est nécessaire d'adapter la méthode, de façon que le titrage porte sur une plus grande fraction de l'excès de sulfocyanate.

Pour des poids de cuivre de l'ordre du milligramme, on peut opérer de la manière suivante :

Le cuivre, sous forme de chlorure ou de sulfate, est introduit dans un gros tube à essai; on y ajoute 5 cc. d'eau distillée; après dissolution, on mesure 5 cc. d'une solution de n/20 sulfocyanate de potassium, puis, goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, une solution de sulfite de sodium à 1 0/0 de sel anhydre. en procédant comme il a été déjà indiqué. On note le volume de solution sulfitée qui a été employé, soit a cc.

On additionne ensuite de 2 cc. de solution décinormale d'acide chlorhydrique, et, après avoir secoué le tube, d'une pincée de carbonate de calcium. On agite pendant quelques instants, puis on verse sur un petit filtre sans pli, monté dans un entonnoir à filtration rapide, ou bien on centrifuge.

A partir du mélange, dont le volume total était de $(12+a)$ cc. on recueille aisément 10 cc. de liquide filtré ou centrifugé, ce qui correspond à une fraction de la quantité de cuivre à doser, égale à $\frac{10}{12+a}$. Sur ces 10 cc. de liquide, on effectue les opérations déjà décrites, terminant le titrage au moyen de la solution décinormale de thiosulfate de sodium.

De même, pour l'essai témoin, qui est effectué sur 10 cc. d'un mélange obtenu en ajoutant $(2+a)$ cc. d'eau distillée à 10 cc. de solution n/20 de sulfocyanate de potassium.

La différence (N-n) entre les résultats des deux titrages conduit à la quantité de cuivre ou de sel de cuivre contenue dans les 10 cc. soumis au dosage. En multipliant par $\frac{12+a}{10}$, on a la quantité contenue dans la prise d'essai.

La même technique convient encore au dosage de plus faibles quantités de cuivre. Il faut seulement utiliser des réactifs plus dilués.

On remplace d'abord les 5 cc. de solution $n/20$ de sulfocyanate de potassium, par un égal volume d'une solution $n/100$. De même, on fait usage, pour vérifier l'absence de gaz sulfureux, et éventuellement, éliminer cette substance, avant de faire agir l'hypobromite, d'une solution d'iode $n/100$. Quant à l'oxydation du sulfocyanate en excès, elle est réalisée à l'aide de 10 cc. d'une dilution d'hypobromite, obtenue, en diluant au 1/5, avec de l'eau distillée, la solution à 1 cc. de brome p. 100 cc.

Pour le titrage final, on se sert d'une solution $n/50$ de thiosulfate de sodium, dont 1 cc. équivaut à $0^{mgr},624$ de sulfate de cuivre cristallisé, soit à $0^{mgr},159$ de cuivre.

N° 74. — Méthode de dosage de mélanges d'acide carbonique et d'air au moyen du spectrographe; par M. BOUCHETAL de la ROCHE.

(10.4.1930.)

Les méthodes de dosage à l'aide de spectres d'émission ont été employées jusqu'ici pour des éléments constituant surtout des alliages métalliques.

En ce qui concerne les éléments gazeux, Moureu et Lepape ont utilisé un procédé fondé sur l'emploi des tubes de Plucker qui leur ont permis de doser certains gaz rares.

J'ai cherché en me servant des spectres d'étincelle et du microphotomètre enregistreur une méthode permettant de doser les mélanges de gaz et je l'ai appliquée en particulier à l'estimation de l'acide carbonique dans l'air.

Le principe du procédé est le suivant : on fait jailhr l'étincelle condensée entre des électrodes d'aluminium au sein de mélanges gazeux contenant une proportion déterminée et connue de l'élément à doser. On enregistre photographiquement et successivement les spectres obtenus sur une même plaque et aussi le spectre du mélange à analyser de façon à avoir une série de spectrogrammes.

On cherche parmi les raies caractéristiques de l'élément considéré quelles sont celles qui varient régulièrement avec le pourcentage de cet élément et on photomètre au moyen du microphotomètre enregistreur à cellule les raies choisies dans chaque spectre. On a ainsi des diagrammes donnant les aspects successifs et enregistrant les variations des raies considérées avec la quantité de l'élément étudié.

En réalité, ce que l'on enregistre dans ces mesures, ce sont des variations d'intensité lumineuse.

Pour que ces intensités soient reproduites fidèlement par la plaque photographique, certaines conditions doivent être respectées.

Il faut que les temps de pose pour chaque enregistrement de spectre soient égaux.

Que les conditions d'excitation électrique ne varient pas ; même intensité de courant, même distance des électrodes et autant que possible, même partie de l'étincelle condensée projetée sur la fente.

En général, il est assez facile de réaliser cela.

Il est une dernière condition moins facile à obtenir ; on sait que pour qu'une plaque photographique enregistre correctement les intensités lumineuses, c'est-à-dire que les noircissements soient proportionnels aux quantités de lumière reçues : il faut que l'impression se trouve dans la partie rectiligne de la caractéristique de la plaque.

Il n'est pas facile de se rendre maître de cette condition au moins pour les raies faibles où il y a presque toujours sous-exposition.

Mais comme les mesures aboutissent à la construction d'une courbe où l'on porte en abscisses par exemple les pourcentages de l'élément et en ordonnées la variable choisie, dans la partie non rectiligne de la caractéristique, on aura une courbe au lieu d'une droite mais il sera toujours possible de faire une interpolation et de chercher la correspondance entre les éléments des raies des spectres des mélanges en expériences.

On pourrait à la rigueur en prolongeant ou en diminuant les temps de pose, arriver dans cette partie rectiligne.

Il est nécessaire d'enregistrer les spectres à comparer soit sur la même plaque, soit sur des plaques de la même émulsion avec les mêmes temps de pose et développées ensemble dans le même révélateur et pendant le même temps.

En pratique, j'ai opéré sur des plaques Lumière bleues ou Σ pour l'ultra-violet et des chroma V R de la même marque pour le spectre visible. Les poses variaient de $1^{m},5$ à 3 m. pour l'ultra-violet et de 3 m. à 5 m. pour le spectre visible ; les plaques étaient développées dans le bain normal au diamidophénol pendant une durée fixe de 10 m. dans l'obscurité complète.

L'étincelle était produite par la décharge d'un condensateur de 0,02 microfarad à travers des électrodes d'aluminium séparées par une coupure de 3 mm. ; aucune bobine de self n'était interposée.

Pour obtenir des mélanges de gaz de composition rigoureusement connues, j'ai opéré d'abord avec la cuve à mercure en procédant avec des éprouvettes graduées.

La chose, assez simple quand il s'agit de teneurs élevées devient délicate et même impossible quand il s'agit de pourcentages de l'ordre du dix-millième par exemple ; aussi j'ai utilisé plutôt l'appareil spécial qui m'a déjà servi pour les recherches sur les raies ultimes des corps à l'état gazeux (*Bull. Soc. chim.* (4), 1929, p. 922).

Cet appareil m'a permis d'obtenir facilement des mélanges titrés depuis le dix-millième jusqu'à 20 0/0.

Dosage du gaz carbonique dans l'air.

Parmi les gaz expérimentés, je me suis attaché particulièrement au dosage du gaz carbonique mélangé à l'air.

Pour chaque élément à doser, il y a lieu de choisir dans le spectre les raies qui présentent les variations les plus fortes et les plus régulières et en outre dont la forme se montre au photomètre enregistreur la plus simple.

Dans le cas de l'acide carbonique, on remarque la présence de 3 raies qui semblent convenir, ce sont les raies :

$\lambda = 4.266,7$ du carbone
2.478 —
2.297 —

Au photomètre, la raie $\lambda = 4,266,7$ a un aspect compliqué, il y a lieu de la rejeter. Par contre, les raies 2,478 et 2,297 semblent convenir; la raie 2,297 notamment présente la forme dite en doigt de gant particulièrement simple et paraît devoir être préférée.

Dans tous les cas, on construit une courbe en portant en abscisses les pourcentages du corps considéré et en ordonnées les valeurs mesurées sur le diagramme.

Il y a lieu de se demander quels sont les éléments de ces diagrammes variables avec le pourcentage du corps à doser qui peuvent être utilisés. D'ordinaire, dans toutes les méthodes de dosage spectrophotométrique, on a utilisé la densité de la raie qui croît en général avec la quantité du corps cherché.

Si l'on considère la courbe fig. I qui représente la raie $\lambda = 2,297$ telle que la définit le photomètre enregistreur, on voit que la quantité y que l'on peut mesurer ne représente pas la densité mais on peut démontrer que $\log.y$ ne diffère de la densité que d'une constante et que la courbe obtenue en portant les valeurs de $\log.y$ est équivalente à celle obtenue en portant les valeurs de d.

J'ai donc construit des courbes avec les pourcentages de CO^2 en abscisses et les valeurs de $\log.y$ en ordonnées.

Les résultats n'ont pas toujours été satisfaisants.

J'ai utilisé d'autres éléments. J'ai appelé h (*fig.* 1) la portion d'ordonnée mesurant sur le diagramme la profondeur de la raie.

Cette variable semble représenter l'opacité relative de la raie par rapport aux régions qui sont immédiatement voisines. Cette quantité m'a servi à construire des courbes.

D'autre part, pendant le passage de la raie sous la ligne lumineuse du photomètre. le spot du galvanomètre enregistreur décrit une ligne qui délimite une surface. Cette surface est proportionnelle à la quantité de flux lumineux qui a traversé la raie depuis un bord jusqu'à l'autre et représente à une certaine échelle l'énergie qui a été utilisée dans la raie. On pouvait donc penser que cette énergie serait d'autant plus considérable que la proportion du corps à doser serait elle-même plus grande dans le mélange et que l'on pourrait ainsi obtenir un élément de dosage. C'est ce que l'expérience vérifie.

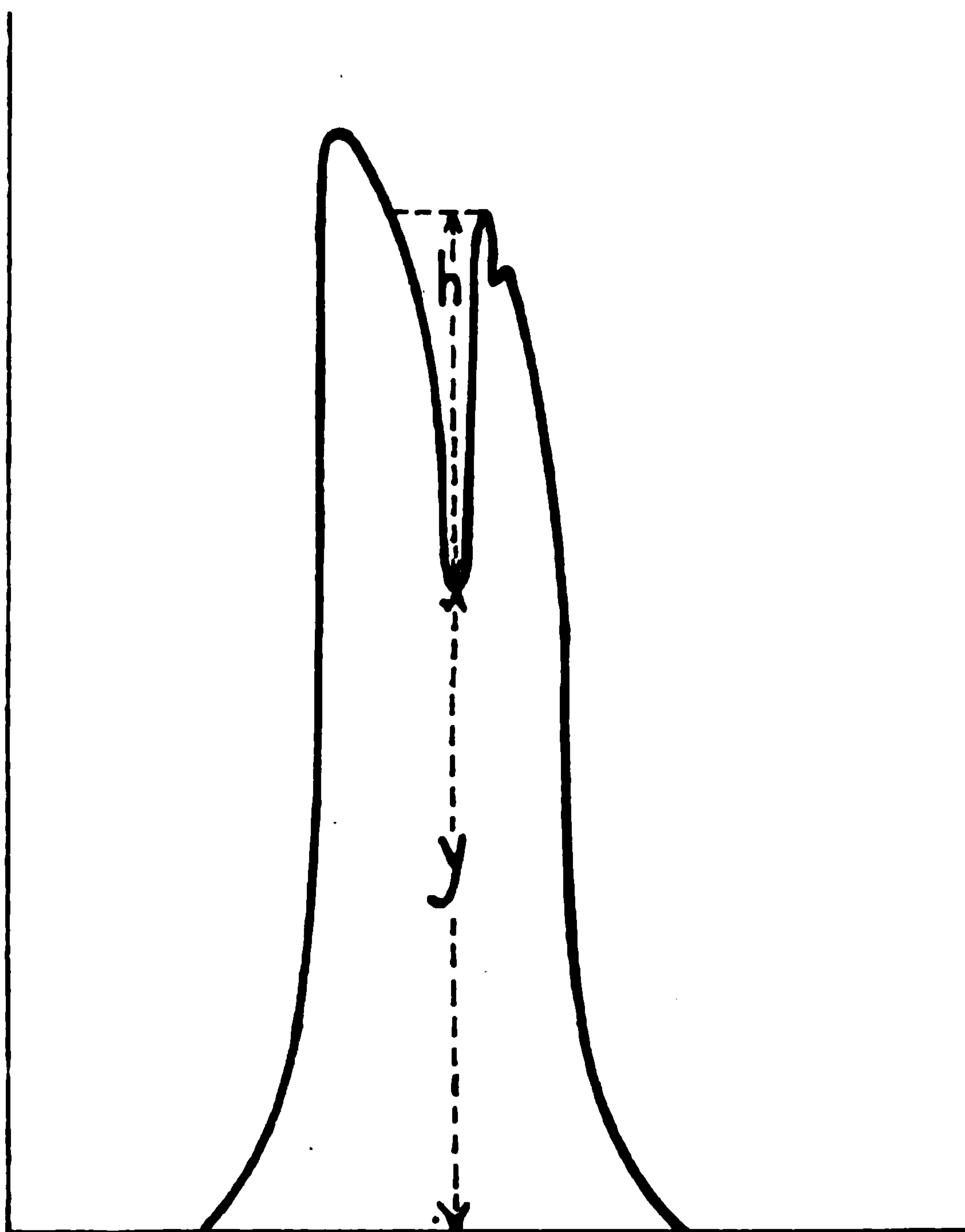


Fig. 1.

Enfin, j'ai examiné un dernier élément variable qui est la largeur de la raie. Cette donnée ne paraît pas devoir être utilisée, car l'élargissement ne semble pas être proportionnel à la composition du mélange expérimenté; la raie semble s'élargir d'abord puis atteindre une largeur constante et c'est la répartition de l'énergie dans la raie qui varie, l'opacité gagnant du centre sur les bords.

Dosage par variation de densité de la raie.

J'ai étudié la manière dont variait y avec le pourcentage de CO^2 pour les raies 2,478 et 2,297 et cela soit pour des teneurs en CO^2 faibles, de 0,001 à 0,1 par exemple, soit pour des teneurs importantes de 2 0/0 à 20 0/0.

L'allure du phénomène est indiqué par la courbe ci-dessous (*fig.* 2).

On voit en construisant la courbe $\frac{\log . y}{Q}$ qu'il y a proportionnalité entre les valeurs de log. y et Q puisque l'on obtient des droites.

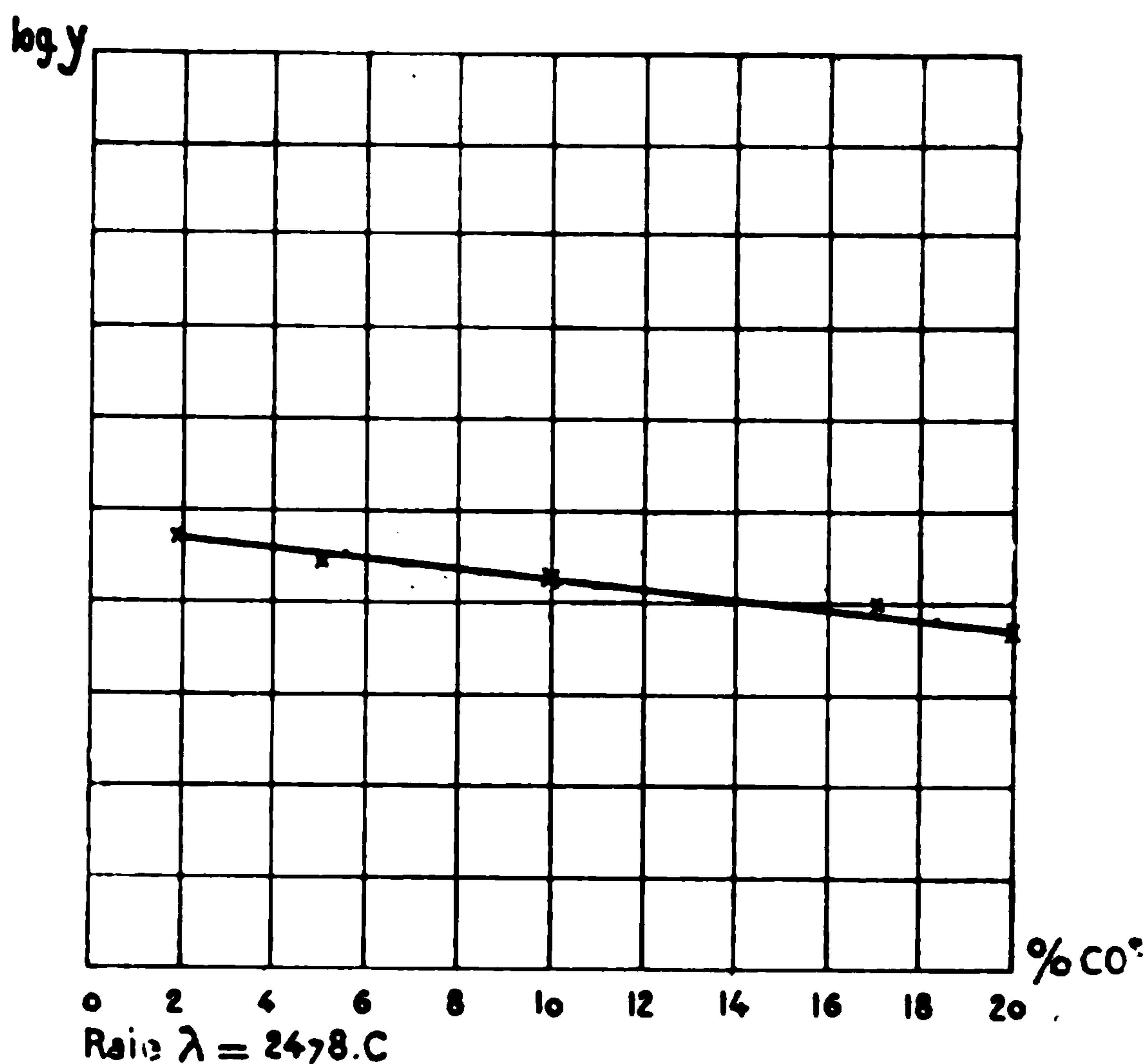


Fig. 2.

Toutefois ces diagrammes sont plutôt des cas particuliers car j'ai constaté en général que lorsque l'on atteint des concentrations un peu fortes, la densité, variable au début semble devenir constante à partir d'une certaine teneur ; cela semble tenir à deux causes : la première, c'est que l'échelle de mesure du photomètre enregistreur s'étend sur une gamme de densité assez faible en ce sens que s'il est réglé pour mesurer des densités faibles, dans ce cas. il fonctionne mal pour mesurer les densités fortes telles que celles des centres des raies correspondant à de hautes teneurs d'éléments à doser.

De plus, la variation d'intensité de la raie ne se fait pas seulement au centre mais il semble bien que au fur et à mesure que le mélange à doser s'enrichit, la densité de la raie augmente d'abord au centre, puis atteint une limite et le noircissement gagne depuis le centre jusqu'au bord de la raie produisant ainsi une apparence d'élargissement.

C'est donc la répartition de l'énergie dépensée dans la raie qui varie.

Je n'ai donc obtenu que de mauvais résultats par l'emploi de cette variable.

Dosage par évaluation de l'énergie dépensée dans la raie.

Puisqu'il semblait qu'il y avait d'autant plus d'énergie dépensée dans la raie considérée que le mélange était plus riche, on pouvait

penser à constituer une méthode de dosage en utilisant cette donnée.

Cette énergie, comme nous l'avons dit, est proportionnelle à la surface délimitée par le spot du galvanomètre pendant le passage de la raie sous le photomètre. Il suffit donc de mesurer cette surface S avec un planimètre par exemple et de continuer la courbe $\frac{S}{Q}$, Q étant le pourcentage d'élément à rechercher.

Le planimètre est un instrument insuffisamment précis pour mesurer avec précision de petites surfaces ; j'ai donc utilisé le moyen bien connu consistant à découper le diagramme en suivant le périmètre de la raie et à peser les fragments ainsi obtenus.

On remplace S par le poids P qui lui est proportionnel. On construit $\frac{P}{Q}$ et on obtient une bonne proportionnalité puisque la courbe se réduit à une droite où il est facile de faire une interpolation.

Il y a toutefois une difficulté qui provient de ce que le périmètre de la raie n'est pas toujours délimité d'une façon parfaite. On constate en effet la présence d'accidents qui sont imputables à la raie ou à ses annexes.

On voit que j'ai pu construire (*fig.* 3) deux courbes équivalentes

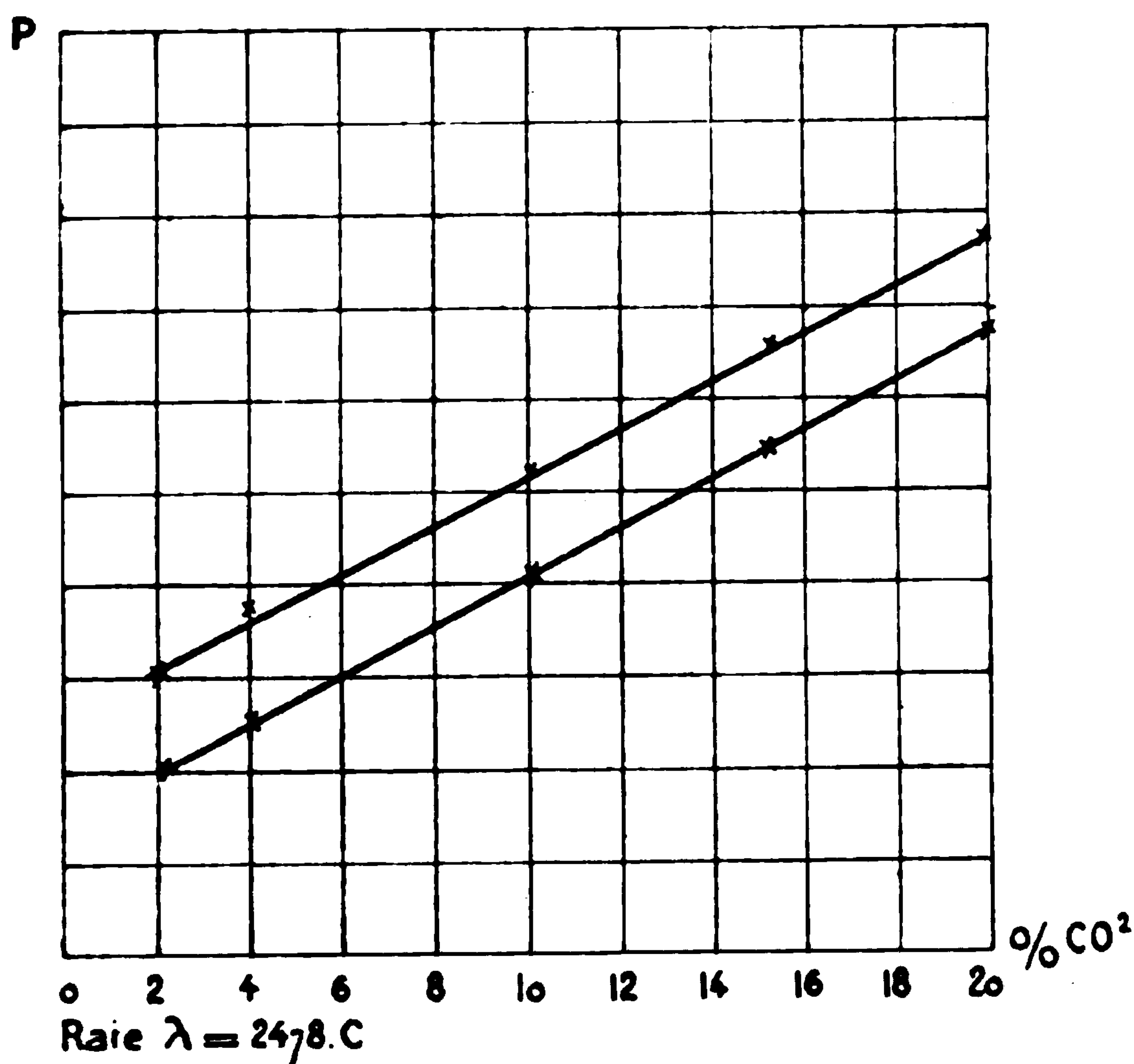


Fig. 3.

du reste suivant le périmètre choisi. A cause de cette délimitation incertaine, la méthode est souvent d'application difficile.

Dosage par l'emploi de la profondeur de la raie.

Si l'on considère les différents diagrammes, on constate qu'il est une quantité constamment en rapport avec la richesse du mélange. c'est l'ordonnée h mesurant en somme l'opacité relative de la raie par rapport aux régions immédiatement voisines de ses bords (*fig* 1).

Et il semble y avoir une relation constante entre l'opacité de la raie en son centre et l'opacité au voisinage des bords de la raie: et alors que la densité tend assez vite vers une constante, la variable h reste constamment en rapport étroit avec la richesse du mélange considéré.

J'ai donc utilisé cette donnée à construire des courbes $\frac{h}{Q}$ et j'ai pu obtenir ainsi d'excellents résultats.

En effet, on obtient ainsi soit une courbe qui tend à se transformer en droite, soit une ligne droite quand le mélange devient assez riche.

Pour les teneurs faibles, les images photométrées présentent des densités faibles et l'on se trouve très probablement dans la région de sous-exposition de la plaque ce qui correspsnd à la partie courbe, puis les densités augmentant, la courbe se transforme en droite, la partie rectiligne de la caractéristique plaque étant vraisemblablement atteinte.

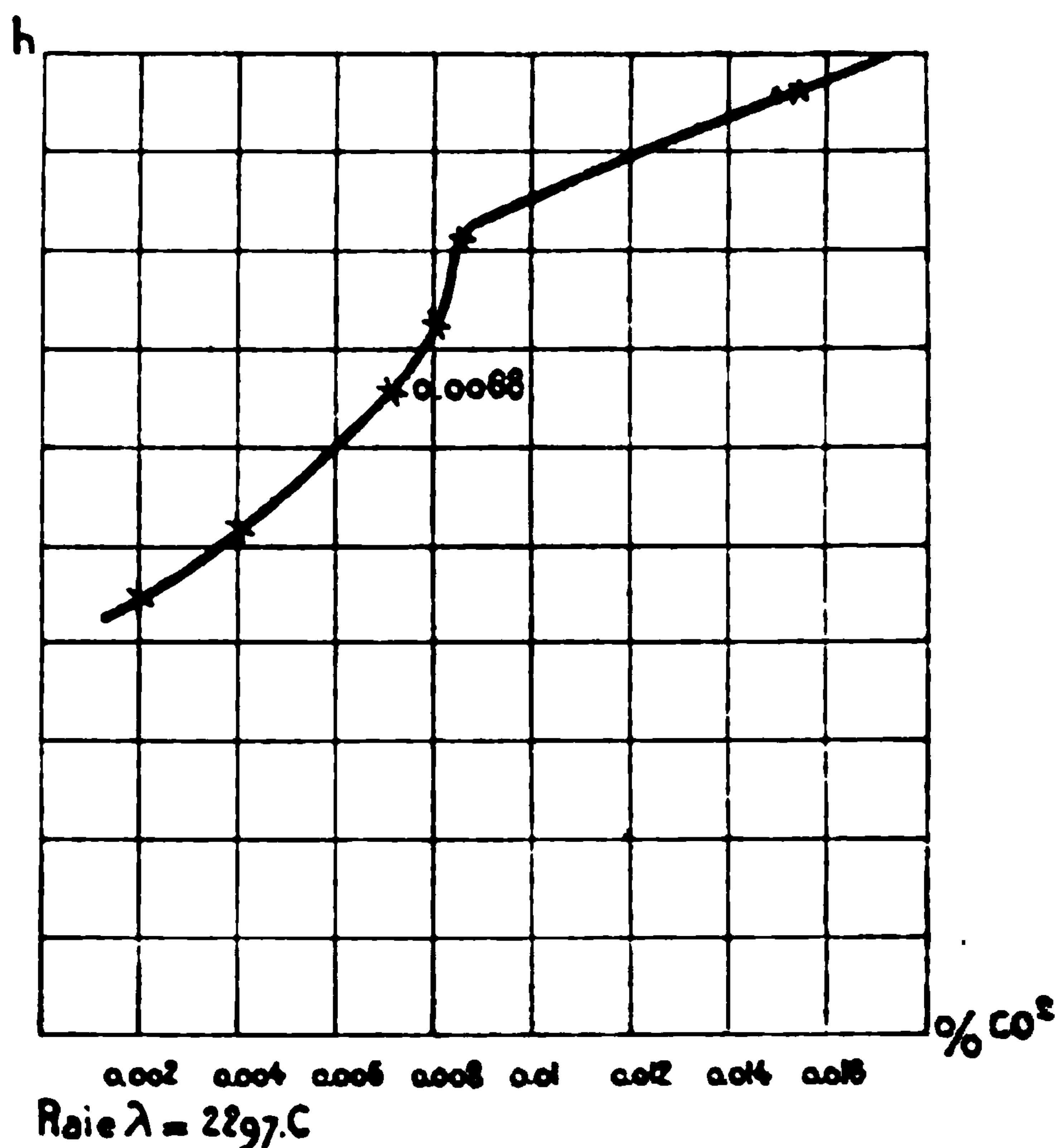


Fig. 4.

J'ai appliqué cette méthode au dosage d'un mélange d'air et de gaz carbonique. Les courbes fig. 4 et 5 montrent les résultats obtenus.

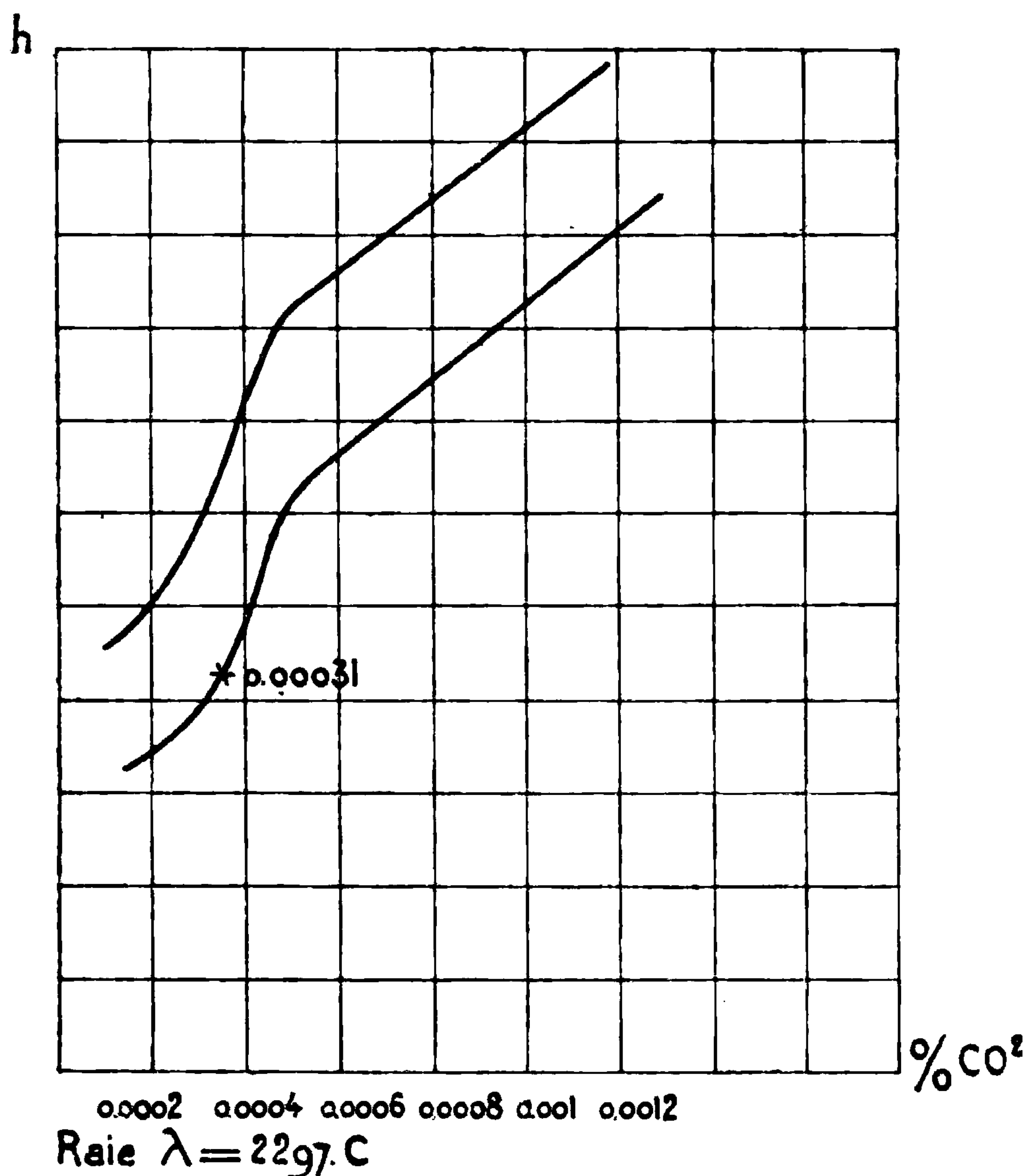


Fig. 5.

La courbe 4 représente le dosage d'un mélange d'air et de CO^2.

La teneur déterminée par la méthode spectroscopique est de 0,0068 de CO^2.

La teneur déterminée par la méthode chimique est de 0,007 de CO^2.

Il y a donc bon accord.

Cette méthode est en outre très sensible car j'ai pu l'appliquer au dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air.

On sait en effet que la quantité de CO^2 contenue dans l'atmosphère est sensiblement constante et égale à 0,0003.

En appliquant la méthode indiquée, j'ai obtenu la courbe fig. 5.

J'avais constaté que dans ces dosages, j'obtenais toujours des teneurs en CO^2 trop faibles, voisines de 0,0001 à 0,00015. Après de nombreuses recherches je me suis aperçu que l'air dépouillé de CO^2 qui me servait à faire mes mélanges dosés, contenait encore un pourcentage en CO^2 négligeable quand les quantités à doser étaient importantes mais de l'ordre de celle recherchée quand les teneurs étaient faibles ; l'air était cependant conservé sur de l'eau de baryte ; il contenait néanmoins des traces de carbone à l'état

de CO ou de vapeurs hydrocarbonées causées sans doute par la graisse des robinets.

En prenant la précaution de vérifier cet air et de défalquer la quantité supplémentaire de CO^2 introduite par celui-ci, j'ai obtenu la teneur correcte de 0,00031 comme quantité de CO^2 contenue dans l'atmosphère.

La courbe I est la courbe obtenue sans corrections, la courbe II est la courbe rectifiée correcte obtenue en tenant compte de la quantité de CO^2 contenue dans l'air du gazomètre.

On voit donc que cette méthode de dosage est susceptible d'une grande sensibilité et d'une grande précision.

Je l'ai appliquée à la recherche du carbone dans les aciers et aux dosages d'autres mélanges gazeux; le travail n'étant pas terminé sera poursuivi.

ERRATA

T. **47**, p. 135, ligne .

Au lieu de : le poids J d'acide distillé avec x p 0/0.

Lire : le poids J d'acide distillé avec x gr.

T. **47**, p. 136, ligne .

Au lieu de : ($K' - K_1$ est inversement proportionnel à la hauteur de liquide traversé par la vapeur).

Lire : ($K' - K_1$ diminue lorsqu'on augmente la hauteur du liquide traversé par la vapeur).

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 MAI 1930.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. J. FOURCADE, Walter Cule DAVIES, MANCEAU, TCHAO YIN LAI et LIANG CHI KWEI.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M[lle] DANIEL-LAMAZIÈRE, assistante à l'Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, à Paris, présentée par MM. R. MARQUIS et BOUCHONNET.

M. Franz de RUDDER, D[r] ès sciences, ingénieur-chimiste, 2, rue de Paris à Gennevilliers, présenté par MM. MATIGNON et CHAVANNES.

M. Henri BIEDERHANN, D[r] ès sciences, ingénieur-chimiste E. P. F., 10, rue du Château à Asnières, présenté par MM. MATIGNON et BRINER.

M. le Professeur Ernest PHILIPPI, directeur de l'Institut de Chimie de l'Université d'Innsbruck, présenté par MM. G. BERTRAND et DHÉRÉ.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Deux heures de Physique, de BIQUART et JOLIOT (éditions KRA).

Essai sur les principes de thermodynamique, de L.-N. LONGINESCU (*Editeurs* : Société d'Editions Scientifiques).

Contribution à l'étude des dérivés bihalogénés symétriques de la glycérine. Synthèse du cyclobutanoloïque-1.4, thèse de doctorat de L. BLANCHARD.

Congrès et concours organisés à l'occasion de l'Exposition internationale de Liége 1930.

I Soffioni e i Lagoni della Toscana e la industria boracifera.

Un pli cacheté (n° 533) a été déposé le 14 mai 1930 par M. CAMPARDON.

M. le Président informe la Société que M. BADOCHE fera, sous les auspices de l'Ecole des Hautes Etudes, une série de huit conférences à l'usage des chimistes, préparatoires aux études de Photochimie : *Notions fondamentales et essentielles*. Ces conférences auront lieu les mardi et vendredi à 5 h. 1/2, au Collège de France, à partir du mardi 27 mai.

La *Commission de la Fondation van't Hoff* nous prie d'insérer ce qui suit :

« Conformément aux statuts de la " Fondation van't Hoff " créée « le 23 juin 1913, les renseignements suivants sont portés à la con- « naissance du public.

« Cette fondation, établie à Amsterdam et gérée par l'Académie « royale des Sciences, a pour but d'allouer, tous les ans avant le « 1er mars, sur les revenus de son capital, des subventions aux « travailleurs dans le domaine de la chimie pure et appliquée. « Ceux qui désirent concourir pour une subvention sont priés « d'adresser leur demande à la Commission chargée de classer les « demandes et d'accorder les subventions.

« Cette Commission est actuellement composée comme suit : « A. F. Holleman, président, F. M. Jaeger, A. Smits, J. P. Wibaut, « secrétaire. Elle peut s'adjoindre, pour la durée d'une année, « encore d'autres membres, pour l'aider dans l'appréciation des « demandes.

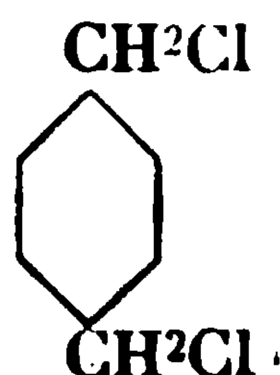
« Les noms de ceux à qui une subvention sera accordée, seront « publiés. Ils sont priés de présenter quelques exemplaires de leur « travail à la Commission. Pour le reste, ils sont absolument libres « de choisir le mode et le lieu de la publication de leurs recherches, « pourvu qu'il soit mentionné qu'elles ont été faites avec l'appui « de la " Fondation van't Hoff ".

« Les sommes disponibles en 1931 sont d'environ 1200 florins. « Les demandes devront être adressées, sous pli recommandé, à : « Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, « bestem voor de Commissie van bet, " van't Hoff-fonds ". Trippen- « huis, Kloneniersburgwald, Amsterdam. Elles devront être reçues « avant le 1er novembre 1930. La commission tient à être renseignée « à fond sur les titres que le demandeur peut faire valoir à une « subvention et sur le but auquel celle-ci est destinée; le montant « de la somme demandée devra être indiqué formellement. »

MM. Sabetay et Bléger ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 531, déposé par eux le 15 avril 1930, ce pli est ouvert par M. le Président, qui en donne lecture. Le contenu de ce pli est reproduit intégralement ci-dessous :

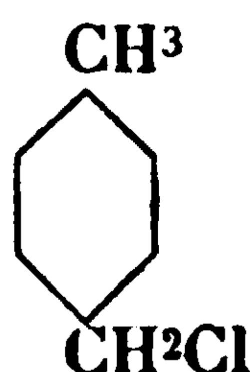
Sur la préparation du dichlorure de p-xylylène et de produits apparentés; par Sébastien Sabetay et Jean Bléger.

Le dichlorure de *p*-xylylène :



corps important au point de vue synthétique, se préparait jusqu'à présent par chloruration directe du *p*-xylène, soit au moyen du

chlore gazeux, soit au moyen du pentachlorure de phosphore (1). Outre que cette préparation était assez fastidieuse, il fallait tenir compte du prix relativement élevé du *p*-xylène qui constitue seulement 10-20 0/0 du xylène industriel. On a essayé de remédier à cet état de choses en préparant du *p*-xylène par voie de synthèse. C'est ainsi que les usines Merck (2) ont pris un brevet pour la préparation du *p*-xylène basée sur l'action du trioxyméthylène + HCl sur le toluène en présence de $ZnCl^2$ comme agent de condensation. On obtient le chlorure de *p*-xylyle :



dans lequel on remplace ultérieurement l'halogène par H en présence de catalyseurs.

Pendant la guerre G. Blanc, occupé à la mise au point d'une méthode de préparation du chlorure de benzyle, imagina le procédé qui porte son nom (3); il fit agir un courant de gaz chlorhydrique sur une suspension de trioxyméthylène dans le benzène en présence de $ZnCl^2$. Il obtint, avec un rendement de 80 0/0 le chlorure de benzyle à côté de quelques autres produits secondaires parmi lesquels 5 0/0 environ de dichlorure de paraxylylène. Cette réaction étendue à d'autres carbures, montra que le groupement chlorométhylique se place toujours en para. Cette réaction n'a plus été étudiée par la suite, G. Blanc mourant dans le courant de l'année 1927.

Ayant été amenés à travailler sur le dichlorure de *p*-xylylène, nous avons pensé qu'en remplaçant dans les expériences de G. Blanc une molécule de trioxyméthylène par plusieurs, on pouvait provoquer aisément la fixation sur le benzène de deux groupements chlorométhylique en para. L'expérience a pleinement confirmé notre prévision mais comme nous obtenions beaucoup de chlorure de benzyle nous avons pensé qu'il serait plus intéressant de partir du chlorure de benzyle dont le prix de revient est très réduit. En faisant passer un courant de HCl à travers une suspension de 1,5 mol. de trioxyméthylène + 1,5 mol. de $ZnCl^2$ dans le chlorure de benzyle chauffé vers 60°, la solution s'éclaircit au bout de quelque temps et se sépare en deux couches. Après le traitement habituel on distille dans le vide et on obtient 30-50 0/0 de dichlorure de *p*-xylylène à côté de produits passant plus haut. Le rendement est certainement améliorable. Une cristallisation dans l'alcool conduit à un dichlorure fondant à 100°, point de fusion assigné au dichlorure de *p*-xylylène.

On est donc en présence d'un procédé de préparation du dichlo-

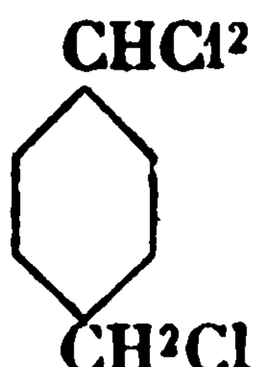
(1) L'obtention à partir du *p*-xylylène-glycol par chloruration est plutôt un mode de formation qu'un mode de préparation.

(2) D. R. P. 434.988, E. Merck, *Chem. Zentr.*, 1926, p. 2849.

(3) G. Blanc, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 313.

rure de *p*-xylylène qui met en œuvre des matières premières très bon marché et qui travaille avec des rendements raisonnables.

Nous sommes occupés à étendre cette réaction, non seulement à la préparation du dibromure correspondant à partir de HBr + trioxyméthylène + benzène, mais aussi à l'introduction de plusieurs chlorométhyles dans le noyau du benzène, dans le chlorure de phényléthyle, dans le chlorure de phénylpropyle, dans le chlorure de benzylidène, etc. Dans le dernier cas on obtiendra par introduction d'un chlorométhyle le corps :



qu'on n'obtient que difficilement par les méthodes courantes.

L'étude d'une réaction analogue avec la paraldéhyde est en cours.

Influence des phénomènes d'adsorption sur certaines réactions chimiques.

MM. René Dubrisay et René Arditti exposent ce qui suit :

Poursuivant un travail qui a fait l'objet de communications antérieures, M. Dubrisay a, en collaboration avec M. René Arditti étudié l'action de certaines matières poreuses ou pulvérulentes (charbon, kaolin, silice, etc.) sur la neutralisation de l'acide phosphorique par différentes bases (chaux, potasse, ammoniaque). En raison du caractère sélectif des phénomènes d'adsorption, on observe des variations notables dans la composition et l'exposant d'hydrogène du milieu suivant que l'on se place en présence ou en l'absence de substances pulvérulentes.

On peut souvent hésiter sur la nature exacte du phénomène d'adsorption, et en particulier se demander s'il s'agit véritablement d'un simple phénomène de fixation à la surface ou au contraire d'une action d'ordre chimique. Le principal intérêt des recherches présentées aujourd'hui est qu'il est possible de trancher la question tout au moins dans le cas du kaolin. Des déterminations de spectrogrammes X faites sur la demande de M. Dubrisay, par M. J. J. Trillat, ont montré en effet que l'on obtenait des halos identiques pour le kaolin sec, pour le même kaolin déposé dans l'eau et enfin pour le même kaolin déposé dans diverses solutions acides ou alcalines.

Sur l'allotropie de l'étain.

MM. Guichard et Fournout rappellent que l'on admet, depuis 1880, l'existence d'un étain orthorhombique (D = 6,55) stable au-dessus de 160°, alors que l'étain ordinaire quadratique (D = 7) serait stable de 13° à 160°.

Or, l'examen historique des travaux faits sur ce sujet montrent que l'étain orthorhombique, d'ailleurs extrêmement peu différent de l'étain quadratique, d'après les mesures cristallographiques, a été trouvé accidentellement dans des fours industriels et qu'il ne présente pas des garanties suffisantes de pureté (Trechmann, von Fouilon 1880-1881). Il n'a jamais été reproduit à partir de l'étain ordinaire.

Divers savants ont cherché à manifester un changement dans les propriétés de l'étain solide, entre 100° et le point de fusion 231°. On a étudié le fluage du métal (Tamman, 1904), la dilatation (Cohen, Goldsmidt, 1904, Degens, 1910), la plasticité (Janecke, 1911), la conductibilité (Werner, 1913), la dureté (Ludwitk, 1916, Greves et Jones, 1925), le recuit après trempe (Travers et Houot 1927). Aucun de ces travaux n'a montré nettement une discontinuité reproductible fixant une température de transformation. Les dernières recherches citées conduisent plutôt à admettre que dans l'état liquide, l'étain se modifie en fonction de la température, et que par un effet de trempe, il conserve partiellement à l'état solide un état instable que le recuit fait disparaître.

De nouvelles expériences confirment les observations de Travers et Houot. Lorsque l'étain est bien recuit, sa dilatation est absolument régulière jusqu'à la fusion. Une seule propriété varie rapidement, près du point de fusion, la viscosité. On peut l'établir en enregistrant, avec l'appareil Chévenard, l'enfoncement d'une pointe poussée par un ressort dans un très petit barreau d'étain et comparant des essais de durées constantes, à diverses températures. On peut encore faire des empreintes, à diverses températures, par la chute d'une bille supportant une masse et tombant d'une certaine hauteur.

Mais la variation rapide de la viscosité, l'accroissement de la plasticité, lorsqu'on s'approche du point de fasion s'observe sur d'autres métaux; elle n'est pas spéciale à l'étain et cette variation n'est marquée par aucune discontinuité en fonction de la température.

Concluons qu'il n'y a aucun motif de conserver, dans la science mention d'un point de transformation allotropique de l'étain, voisin de 160°.

SÉANCE DU VENDREDI 13 JUIN 1930.

Présidence de M. URBAIN, *ancien président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

Mlle DANIEL-LAMAZIÈRE, MM. Franz de RUDDER, Henri BIEDERMANN, Ernest PHILIPPI.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Jacques Bénet, étudiant, 76, boulevard Périer, à Marseille, présenté par MM. Rivals et Berg.

M. Hubert Cerf, licencié ès sciences, 42, boulevard de Port-Royal, Paris (5e), présenté par M. Blaise et Mlle Montagne.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Métaux et alliages de C. Grard et J. Cournot (*éditeurs* : Berger-Levrault).

Constitution et thermochimie des molécules, de A. et M. Gosselin (*éditeurs* : Les Presses Universitaires de France).

Colloid symposium annual, de H. B. Weiser (*éditeurs* : John Willey and Sons, New-York ; Chapmann et Hall, Londres).

Chemistry of the colloidal State, de J. C. Ware (*éditeurs* : John Willey and Sons, New-York ; Chapmann et Hall, Londres).

Handbook of chemical microscopy, de E. M. Chamot et C. W. Mason (*éditeurs* : John Willey and Sons, New-York; Chapmann et Hall, Londres).

Deux plis cachetés ont été déposés : l'un (n° 534) par M. Victor Lombard, le 5 juin 1930; l'autre (n° 535) par la Société Progyl, le 12 juin 1930.

M. Gosselin présente un livre intitulé : *Constitution et thermochimie des molécules*, qu'il a écrit en collaboration avec son frère.

Cet ouvrage est l'exposé d'une théorie chimique nouvelle dont quelques aperçus ont déjà été développés devant la Société. Il comprend un rappel des théories de Werner, l'établissement des lois de la théorie nouvelle, la détermination de nombreuses constitutions, et enfin le calcul des chaleurs de liaison des atomes dans les molécules les plus diverses. Il contient de nombreux résultats nouveaux et ouvre à la recherche des domaines insoupçonnés.

Sur une méthode quantitative d'analyse spectrale.

M. P. Urbain a cherché à doser des quantités d'or de 1 à 20 millièmes de milligramme : la méthode utilisée est fondée sur l'emploi simultané de l'électrolyse, du spectrographe et du microphotomètre enregistreur.

Elle consiste à électrolyser une solution d'aurocyanure de potassium à laquelle on a ajouté une quantité connue et constante d'argentocyanure de potassium (1/20 mgr. par exemple), en utilisant comme électrode négative une baguette de charbon de 2 mm. de diamètre, puis à porter cette baguette dans l'étincelle électrique de manière à obtenir un spectrogramme qui présente, par suite, les raies ultimes de l'or et les raies principales de l'argent. Les noircissements des raies sont appréciés au microphotomètre enregistreur : on obtient ainsi, pour des doublets constitués par une raie d'or et une raie d'argent convenablement choisies, des *rapports de noircissement* qui caractérisent la quantité d'or introduite dans la

solution, la quantité d'argent étant toujours la même. Les résultats sont constants à 20 0/0 près pour toutes les quantités d'or comprises entre 1 et 20 millièmes de milligramme. On peut donc dresser une courbe d'étalonnage (qui varie d'ailleurs avec les appareils employés) en électrolysant des solutions titrées d'or et d'argent.

L'auteur présente l'appareillage utilisé par lui : il consiste en une batterie de cuves à électrolyse tournant sur leur axe, de manière à réaliser une agitation convenable, et permettant de réaliser six électrolyses simultanément. La capacité des cuves est de 3 cm^3, et la durée de l'opération de 5 heures. La concentration de la solution en cyanure de potassium doit être de l'ordre de $n/10$ pour éviter les phénomènes d'adsorption.

La méthode permet d'éliminer les erreurs d'ordre photographique et celles qui sont dues à l'examen direct des 'plaques spectrographiques.

Sur les sulfates de mercure.

M. Paic expose ce qui suit :

Le système $HgO.SO^3.H^2O$, et plus particulièrement les sulfates basiques de mercure, ont été l'objet de travaux nombreux mais souvent contradictoires. Nous avons repris leur étude en contrôlant les résultats analytiques par des radiogrammes obtenus aux rayons X par la méthode de Debye et Scherrer.

A 25° nous avons retrouvé les quatre phases signalées par Hoitsema : $3HgO.SO^3$ (turbith minéral), $3HgO.2SO^3.2H^2O$; $HgSO^4.H^2O$ et $HgSO^4$, dont les phases $3HgO.2SO^3.2H^2O$ et $HgSO^4.H^2O$ ont été contestées par Cox.

L'analyse chimique et les radiogrammes de rayons X de turbith minéral provenant de différents modes de préparation montrent qu'il s'agit d'une seule phase solide, répondant à la formule $3HgO.SO^3$. Les conclusions de Rây en ce qui concerne l'existence d'un sel $3HgO.SO^3.1/2H^2O$ ne sauraient donc être retenues.

Le composé $4HgO.SO^3$ signalé par Athanasesco s'identifie également avec le turbith minéral.

Le sel $3HgO.4SO^3$ signalé par Hopkins n'est autre que le sulfate mercurique $HgSO^4$.

Nous avons pu reproduire le composé $3HgO.SO^3$ par simple broyage à sec d'un mélange de $HgSO^4$ ou de $3HgO.2SO^3.2H^2O$ avec l'oxyde de mercure HgO.

Action des acides sur la cellulose.

M. Mathieu, en son nom et celui de MM. Bouchonnet et Jacquet expose ce qui suit :

La cellulose, traitée par les acides, donne ce qu'on appelle habituellement de l'hydrocellulose.

Des hydrocelluloses ont été préparées par différentes méthodes. Les indices de cuivre des produits obtenus ont été mesurés : ces nombres qui sont une mesure du pouvoir réducteur des hydrocelluloses sont très variables.

Ils sont d'autant plus grands que le produit examiné au microscope présente un aspect plus divisé.

D'autre part, les diagrammes de rayons X sont identiques pour tous les produits et identiques aux diagrammes donnés par la cellulose initiale.

Le travail a été fait en partant de celluloses de linters et d'alfa.

Les résultats sont discutés par les auteurs d'après les différentes idées actuelles sur la cellulose et ses dérivés et sont rapprochés de résultats obtenus par divers chercheurs.

Sur les mélanges de vapeur d'iode et de divers solvants.

Après avoir rappelé brièvement que des travaux antérieurs ont montré que des variations de couleur des solutions d'iode ne peuvent être le fait que d'associations iode-solvant, M. Chatelet expose qu'il a constaté un phénomène analogue sur les mélanges de vapeurs.

De mesures de densités faites par la méthode de Meyer, il déduit le nombre de molécules de solvant qui dans l'association supposée sont liées à une molécule d'iode. Ces nombres se trouvent être inversement proportionnels au libre parcours moyen des molécules d'iode dans le mélange.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 16 MAI 1930.

Présidence de M. Seyewetz, *vice-président.*

Les formes tautomères de l'acide diméthylpyruvique.

MM. Claude Fromageot et S. Perraud exposent ce qui suit :

Les acides α-cétoniques présentent au point de vue biochimique un double intérêt : d'une part, leur représentant le plus simple, l'acide pyruvique, joue le rôle important que l'on sait dans la dégradation des hexoses, d'autre part, l'étude de ces acides semble susceptible de fournir un moyen d'attaquer la question si importante de la spécificité des ferments vis-à-vis des formes tautomères d'une même substance.

En se basant sur le comportement différent des homologues de l'acide pyruvique vis-à-vis de la carboxylase, Neuberg et ses collaborateurs ont émis l'hypothèse que la carboxylase attaquait spécifiquement la forme énolique des acides α-cétoniques.

MM. Fromageot et Perraud ont jugé intéressant d'étudier à ce point de vue les formes tautomères possibles de l'acide diméthylpyruvique. Cette étude a montré que l'acide diméthylpyruvique

peut exister sous trois formes différentes (sans compter les formes hydrates) :

Les cristaux que l'on obtient lors de la distillation sont constitués par la forme cétonique pure :



Si l'on dissout ces cristaux dans l'eau, la forme énolique :



apparaît, et il s'établit un état d'équilibre entre cette forme et la forme cétonique. Cet état d'équilibre est fonction de la concentration de la solution.

Par addition de soude aux solutions aqueuses acides, on obtient à partir de $p_H = 3,5$ une nouvelle forme dont la constitution n'est pas encore déterminée avec certitude : forme III.

Cette dernière forme (III) est celle qui existe à côté de la forme cétonique dans les solutions diluées et neutres ou légèrement acides, c'est-à-dire dans les solutions correspondant aux conditions biologiques. Il semble donc que ce soit sous cette forme que s'exerce spécifiquement l'action de la carboxylase.

Un mémoire paraîtra au *Biochem. Zeitschr.*

M. P. Sisley fait, sur les matières colorantes des fleurs et des fruits, une intéressante Conférence qui sera publiée dans le *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Marseille

SÉANCE DU 23 MAI 1930.

Présidence de M. Moitessier, *président.*

M. le Président rappelle que depuis sa dernière séance, la section de Marseille a eu à déplorer le décès de M. Thaddée Gladysz, Directeur des Etablissements Mante et Cie, ancien élève de l'Ecole de Chimie de Mulhouse. M. Gladysz était un chimiste distingué, auteur notamment d'un procédé fort original de préparation du bitartrate de potassium par traitement du tartre par l'acide sulfureux.

M. Gladysz avait été l'un des fondateurs et des bienfaiteurs de la Section Marseillaise de la Société Chimique, comme aussi de notre Ecole de Chimie.

C'était nn homme d'une haute valeur morale, un des derniers survivants de la lutte pour l'indépendance de la Pologne; il est mort à un âge extrêmement avancé, sans jamais avoir interrompu son activité scientifique et ses travaux de recherche.

Sur l'unification des méthodes d'analyse des matières grasses.

M. Rivals rend compte d'une réunion, sans caractère officiel, qui s'est tenue à Genève, les 25 et 26 avril, sur l'initiative de M. le professeur Fachini, de Milan, et qui groupait des chimistes spécialistes de divers pays, en vue d'arriver à l'unification des méthodes d'analyse des matières grasses et de leurs dérivés. Après un échange d'idées, on s'est mis d'accord sur un mode d'organisation du travail. Les décisions prises feront ultérieurement l'objet d'une publication plus détaillée.

Décomposition des perchlorates par les azotites alcalins.

M. Tian, au nom de M. Svilahitch et du sien, fait une communication dont l'exposé paraîtra dans un prochain *Bulletin*.

Sur les méthodes de dosage de l'insaponifiable dans les corps gras.

M. L. Margaillan expose ce qui suit :

Les industriels des corps gras se plaignent souvent des énormes différences obtenues sur un même échantillon par les divers chimistes appelés à y doser l'insaponifiable.

M. Margaillan estime que ces écarts sont actuellement inadmissibles, la méthode préconisée par la Commission française d'Unification des méthodes d'analyse des corps gras et de leurs dérivés doit conduire à un accord parfait et répond aux besoins de la pratique industrielle.

En vue de répondre à certaines objections qui lui ont été faites, il a appliqué ou fait appliquer cette méthode par des chimistes consciencieux, mais non spécialisés, à des produits aussi différents que du beurre de karité, des lanolines, des huiles de spermaceti, des huiles de requin. Voici un exemple des résultats obtenus :

	0/0	0/0	0/0	0/0
S =	30	29,8	29,6	29,6
L =	44,8	43,2	43,8	
K =	3,5	3,7	3,3	

Il montre que le quatrième épuisement, indiqué à titre de sécurité, est le plus souvent inutile.

Il a vérifié dans des mélanges synthétiques que l'on retrouvait pratiquement la totalité de l'insaponifiable introduit (carbures, stérois, alcools des cires).

Il a comparé les résultats obtenus par cette méthode de voie humide (à l'alcool et éther de pétrole) aux résultats obtenus par les autres méthodes de voie humide ou de voie sèche; il conclut à sa supériorité pratique comme étant d'exécution simple, rapide, ne nécessitant pas d'appareillage spécial; en suivant la technique

décrite on ne craint pas les entraînements de savon ni la formation d'émulsions difficilement résolubles, fréquents dans la plupart des autres méthodes.

Ces études ont été faites avec le concours spécial de MM. GOBIET, REYBAUD et ROSIES.

MM. VIZERN et GUILLOT sont tout à fait d'accord avec M. Margaillan.

Oxydation photochimique de l'aldéhyde benzoïque.

M. RAYMOND a étudié l'oxydation photochimique d'une aldéhyde benzoïque très pure, séchée par réfrigération à —15°, puis distillation dans le vide sur du pentoxyde de phosphore.

Le tube à réaction, placé dans un bain à température constante, agité de façon parfaite par un agitateur spécial, est en relation par un tube métallique flexible avec une burette de Bunte contenant la réserve d'oxygène. Durant chaque expérience et dès le début, ce tube est soumis au rayonnement constant d'une lampe de 1000 watts distante de 20 cm.

On mesure ainsi la vitesse de transformation de l'aldéhyde en acide perbenzoïque, dont il est facile de montrer la formation de quantités importantes : celles-ci ne disparaissent que peu à peu, car la réaction du peracide sur l'aldéhyde est relativement lente.

L'aldéhyde s'oxyde, conformément à l'équation :

$$\sqrt[3]{t}\, dv/dt = 3{,}7$$

par gramme d'aldéhyde et par minute dans les conditions définies plus haut. La vitesse initiale d'oxydation s'élève à 0,09$^{cm^3}$ par seconde et gramme d'aldéhyde.

Cette transformation est énormément influencée par les traces d'impuretés contenues dans la benzaldéhyde : l'eau en particulier. Son ralentissement en fonction du temps (c'est une réaction auto-inhibée) est dû à la formation simultanée de petites quantités de stilbène : antioxygène puissant. Cette propriété antioxygène est, du reste, caractéristique des doubles liaisons.

L'oxydation de la benzaldéhyde est accélérée par les sels métalliques, en particulier ceux de cobalt, qui paraissent favoriser l'oxydation directe de l'aldéhyde et non la formation d'acide perbenzoïque.

Mesure thermochimique en système hétérogène. — Dissolution du zinc dans l'acide chlorhydrique.

M. E. ROSIES expose ce qui suit :

Les réactions en système hétérogène, même s'il s'agit de réactions ioniques, sont lentes. En effet, la transformation ne peut s'effectuer qu'à une surface limitant les réactifs. Il en résulte que sa vitesse est dans la dépendance de la diffusion des corps dissous, phénomène toujours peu rapide.

Pour la calorimétrie de telles transformations, les appareils habituels ne peuvent être utilisés, et du temps où ces calorimètres étaient seuls employés, on évaluait les quantités de chaleur en

système hétérogène, généralement par voie indirecte. On sait combien de telles méthodes sont sujettes à caution à cause de l'importance des corrections.

Les calorimètres adiabatiques eux-mêmes, qui constituent un progrès sur les précédents, ne sont pas sans défaut, et leur technique est, comme on sait, fort compliquée. Le calorimètre à compensation permet des mesures directes avec une seule correction de valeur minime.

A titre d'exemple, voici le dispositif d'essai utilisé dans le cas zinc-acide chlorhydrique :

La cellule du microcalorimètre contenait 6^{cm^3} d'acide chlorhydrique à la concentration $n \times 1,475$ soit environ HCl, 35.5 H^2O. 42 couples absorbaient les calories de la réaction au moyen de l'effet Peltier, et 7 autres, branchés sur un galvanomètre, permettaient de décider une variation de température entre la cellule et une enceinte extérieure isothermique.

Le zinc était sous forme d'un cylindre de 1 mm. de diamètre et de 1 cm. de long, obtenu en aspirant du zinc fondu dans un tube de verre. Avant chaque essai, il était décapé, puis taré à l'alcool absolu et pesé. La quantité entrant en réaction a été de 25 mgr. en moyenne. Pour obtenir une attaque régulière, on dût suspendre le zinc à un fil de platine. Le couple formé donnait plus de constance à la réaction.

La durée d'un essai était d'environ 4 heures. Le zinc retiré était taré à l'alcool et pesé.

Pour l'évaluation de la chaleur dégagée on faisait la somme :

1° Des calories absorbées par les 42 couples, effet Peltier qui avait été minutieusement étalonné en fonction du courant que l'on y lançait;

2° Des calories non compensées. Elles étaient données par l'aire de la courbe tracée par le galvanomètre à miroir sur un cylindre enregistreur photographique; le second terme de la somme représentait, en moyenne, le 1/20e du total.

Trois essais ont donné les résultats :

$32^{cal},21$ $\quad 34^{cal},12$ $\quad 33^{cal},65$

soit une moyenne de $33^{cal},3$ pour une molécule-gramme de zinc.

Une comparaison est possible entre notre méthode et celles qui l'ont précédée, car pour appliquer ces dernières on avait la ressource d'augmenter la surface de contact afin d'augmenter la vitesse de réaction et rendre les mesures possibles en système hétérogène.

Et il se trouve, d'ailleurs, que notre résultat est en parfaite harmonie avec ceux de Richard et Thorwaldsen (*J. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1051) qui ont obtenu :

$36^{cal},82$ pour HCl................ 200 H^2O
$32^{cal},8$ pour HCl................ 20 H^2O

ainsi qu'avec celui de Thomsen (Recherches thermochimiques, vol. III) :

$34^{cal},62$ pour HCl................ 50 H^2O

Sur la chloracétophénone.

M. Benet expose ce qui suit :

L'étude de l'action du magnésium et des organo-magnésiens sur la chloracétophénone ne nous a pas donné de résultats particulièrement intéressants.

Nous ne sommes pas arrivés à préparer le chlorure de phénacyle-magnésium, ni au sein de l'éther ordinaire, ni au sein de l'oxyde d'amyle, ni de la pyridine. Avec cette dernière base nous n'avons pu obtenir que le chlorure d'ammonium quaternaire, déjà connu, du reste, résultant de l'addition d'une molécule de chloracétophénone sur une molécule de base.

Le bromure d'éthyle-magnésium s'est fixé sur le groupe cétone en donnant le dérivé monochloré du glycol correspondant. En forçant les quantités de magnésium, nous n'avons pas pu obtenir, même au sein de l'oxyde d'amyle, le remplacement de l'atome de chlore.

Contrairement aux résultats publiés par MM. Scott et Altmutz, dans *le Bulletin de l'American Chemical Society*, l'action du chlorure de phénacyle sur les bases nous a donné, en général, des résultats intéressants et précis.

Avec l'aniline, nous avons retrouvé le phénylindol, déjà connu, et que l'on purifie par cristallisation dans du sulfure de carbone.

Avec la diéthylamine, il y a formation de diéthylmonophénacylamine, que l'on isole à l'état de chloromercurate huileux; cette base donne, en outre, en solution éthérée également, un précipité blanc dont le point de fusion est 186°.

Avec la diamylamine, il y a aussi formation de diamylaminophénacylamine, que l'on isole à l'état de chloromercurate huileux. Même en forçant les doses de chlorure de phénacyle et en augmentant la durée de chauffe, l'on ne peut pas obtenir le chlorure d'ammonium quaternaire correspondant.

Avec la triéthyl-, la triamyl-, la tripropyl-amines, nous avons obtenu, par union avec une molécule de chloracétophénone, des chlorures d'ammonium quaternaires, qu'on a pu isoler à l'état de chloromercurates — ou de chlorostannate pour la triamyl — solides et présentant des points de fusion bien déterminés et constants.

Les réactions s'accompagnent de formation de chlorure de diphénacyle sous ses deux formes isomères par copulation de deux molécules de chloracétophénone et perte d'une molécule d'acide chlorhydrique; cet acide réagit naturellement sur la base en donnant le chlorhydrate correspondant; c'est même cette seule réaction qui a lieu en présence de bases tertiaires possédant le groupe phényle (diméthylaniline, tribenzylamine); nous n'avons retrouvé que les chlorhydrates correspondant à ces bases; encore les rendements sont-ils très faibles (30 0/0 après 30 heures de chauffe dans l'alcool bouillant pour la tribenzyl).

Nous ne sommes, par contre, pas arrivés à reproduire ce chlorure de diphénacyle par un Friedel et Craft au sein du sulfure de carbone.

Enfin, l'action du chlorure de phénacyle sur l'ortho-toluène en

présence de chlorure d'aluminium nous a donné le polymère du dérivé diméthylé de la désoxybenzoïne, le tridiméthyl-triphénylbenzène : ce corps se purifie par cristallisation dans l'oxyde d'amyle et se sublime à 245°.

Des essais de polymérisation de la chloracétophénone ont, jusqu'à ce jour, été infructueux. De nouveaux essais sont en cours, ainsi que l'action sur la tributylamine normale.

Les membres de la Section de Marseille, décident d'adresser à M. le Professeur Plotnikov, de l'Université de Zagreb, à l'occasion de son jubilé, leurs félicitations et l'expression de leurs sentiments de vive sympathie.

Renouvellement du Bureau.

Sont élus :

Président :	MM. A. Tian.
Vice-Président :	A. Karl.
Secrétaire :	E. Raymond.

Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCE DU SAMEDI 5 AVRIL.

M. Prévost fait une conférence sur les *Théories électroniques de la valence. Généralités.*

SÉANCE DU SAMEDI 10 MAI.

M. Prévost fait une conférence sur *Théorie ionique des réactions chimiques. Théorie ionique de la tautomérie.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 75. — Sur une relation entre le poids moléculaire et la densité de l'or à l'état liquide ; par A. JOUNIAUX.

(20.5.1930.)

Les moyens matériels dont je dispose ne m'auraient sans doute pas permis de faire ce travail si, en un mémoire récent, Krause et Sauerwald (1) n'avaient suivi les variations du poids spécifique de l'or entre 900 et 1300°. Les observations suivantes de la densité *d* de ce métal à l'état liquide :

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1929, t. 181, p. 349.

t	d	v_s
1100°	17,24	0,05800
1200	17,12	0,05841
1300	17,00	0,05882

montrent que le volume spécifique est une fonction linéaire de la concentration. Entre 1063° (température de fusion) et 1300° : $\frac{dv_s}{dt} = 0{,}041 \times 10^{-4}$.

Variation avec la température du poids moléculaire de l'or.

En des mémoires antérieurs (2), j'ai eu l'occasion de déterminer les valeurs suivantes de la grandeur moléculaire M de ce métal aux températures centigrades t.

t	M	
2610°	361,9	Formule de Clapeyron et règle de Trouton-de Forcrand.
1063	188,1	Formule de Clapeyron et règle de Trouton-de Forcrand.
1063	185,4	Regle de Trouton modifiée.
357	214,1	Ebullioscopie dans le mercure.
357	206,8	— — —
317,5	208,7	Tonométrie dans le mercure.
232	528,9	Cryoscopie dans l'étain.
98	202,1	Cryoscopie dans le sodium.

Préoccupé à l'époque de chercher à expliquer des anomalies cryoscopiques que j'avais observées, mon attention s'était spécialement portée sur la fixation du poids moléculaire de l'or dans les parages de son point de fusion. J'ai dû compléter ce travail par l'étude de la cryoscopie dans les métaux, étude que j'avais systématiquement laissée presque entièrement de côté.

On sait que si dans l'expression analytique de la loi de Raoult :

$$K = M \left(\frac{C}{P}\right)_0$$

on remplace la constante cryoscopique K par sa valeur donnée par la formule de Van't Hoff :

$$K = \frac{0{,}02\ T^2}{L} \qquad \text{on a :} \qquad M = \frac{0{,}02\ T^2}{L\left(\frac{C}{P}\right)_0}$$

Les déterminations des températures de fusibilité des alliages binaires contenant des proportions connues d'or, donnent les abaissements C du point de solidification des mélanges contenant un poids P du métal dissous dans 100 gr. de solvant. Traçant la courbe des $\frac{C}{P}$ en fonction de P, il est aisé de fixer graphiquement la valeur de $\frac{C}{P}$ à l'origine, c'est-à-dire le coefficient d'abaisse-

(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 463; et t. 37, p. 513, 1925 et t. 39, p. 150. 1926.

ment $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ en solution infiniment diluée. Si la chaleur latente de fusion L du dissolvant est connue, on pourra calculer le poids moléculaire M de l'or à la température absolue de fusion T du solvant en expérience.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

	T	L	$\left(\frac{C}{P}\right)_0$	M
		c.		
Fer	1801°	49,4	8,43 (3)	155,7
Cobalt	1751	68,0	4,5 (4)	200,3
Nickel	1725	73,0	3,8 (5-6)	214,5
Magnésium	924	72,0	1,28 (7-8)	185,2
Antimoine	903	40,5	2,08 (9)	193,5
Tellure	724	19,0	2,88 (10)	193,4
Plomb	600,4	5,37	7,05 (11-12)	257,3
Cadmium	594	13,7	0,90 (13-14-15)	260,1
Bismuth	544	12,5	2,33 (16-17)	433

La loi de Raoult n'est valable que si les premiers cristaux précipités par congélation des solutions étendues, sont constitués par du solvant pur : la température de la fin de la solidification est alors constante : c'est celle de la prise en masse de l'eutectique. Mais, si les deux composants ne sont miscibles à l'état solide qu'entre des limites déterminées, et c'est le cas du fer, cobalt et nickel dissolvants, les mélanges très pauvres en métal dissous laissent déposer des cristaux mixtes. Rothmund a établi que les lois cryoscopiques sont applicables aux binaires présentant ce caractère, à la condition de définir la concentration du corps dissous dans le solvant par la différence entre la composition centésimale p_1 des cristaux précipités à la température t de la solidification commençante et la

(3) Isaac et Tammann, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. **53**, p. 291.
(4) Wahl, *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. **66**, p. 60.
(5) Levin, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **45**, p. 238.
(6) P. de Cesaris, *Gazz. chim*, 1913, t. **43**, p. 610.
(7) Vogel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. **63**, p. 169.
(8) Urasow, *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. **64**, p. 375.
(9) Vogel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. **50**, p. 151.
(10) Pellini et Quercigh, *Rend. Accad. Linc.* (5), t. **19**, (2), p. 447.
(11) Vogel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **45**, p. 11.
(12) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1892, t. **61**, p. 909 et 1894, t. **65**, p. 68.
(13) Saldau, *Journ. Soc. Physic. Chim St-Pét.*, 1914, t. **46**, p. 1016.
(14) Vogel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. **48**, p. 331.
(15) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1892, t. **61**, p. 902.
(16) Vogel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. **50**, p. 145.
(17) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1892, t. **61**, p. 897 et 1894, t. **65**, p. 69.

composition centésimale p_2 des cristaux congelés lors de la solidification finissante à la même température *t*. En d'autres termes : $P = p_1 - p_2$ et le coefficient d'abaissement à l'origine est $\left(\frac{C}{p_1-p_2}\right)_0$.

Il a été en outre tenu compte de la condensation atomique du plomb (280) et du bismuth (277) purs, aux points de fusion respectifs de ces métaux. Enfin, pour le cadmium et le bismuth, on a fait la correction apportée par le coefficient d'équivalence de M. L. Guillet.

Les résultats indiqués dans le tableau précédent sont les seuls que la méthode cryoscopique permet d'enregistrer avec sécurité.

La fusibilité des amalgames (18) à faible teneur en or présente ce caractère que la courbe de solidification commençante s'élève constamment à partir du point de fusion du mercure, le lieu des points de la solidification finissante est une horizontale partant du même point origine : seuls, les derniers cristaux qui se précipitent lors de la congélation des solutions étendues, sont constitués par du dissolvant pur. Dans l'expression du coefficient d'abaissement, C est négatif, la loi de Raoult n'a plus de sens.

Le diagramme de fusibilité des alliages de l'or avec le platine (19), le palladium (20), le manganèse (21), le cuivre (22), l'argent (23) et le zinc (24-25), montre que leur congélation laisse précipiter une série continue de cristaux mixtes de composition identique à celle du liquide-mère, différente par conséquent du dissolvant pur et les lois cryoscopiques ne sont pas utilisables.

Il m'a été possible de contrôler la monoatomicité de la molécule d'or entre 1100 et 1300°, grâce aux déterminations de la tension superficielle effectuées par Krause et Sauerwald (1) dans ces limites de température.

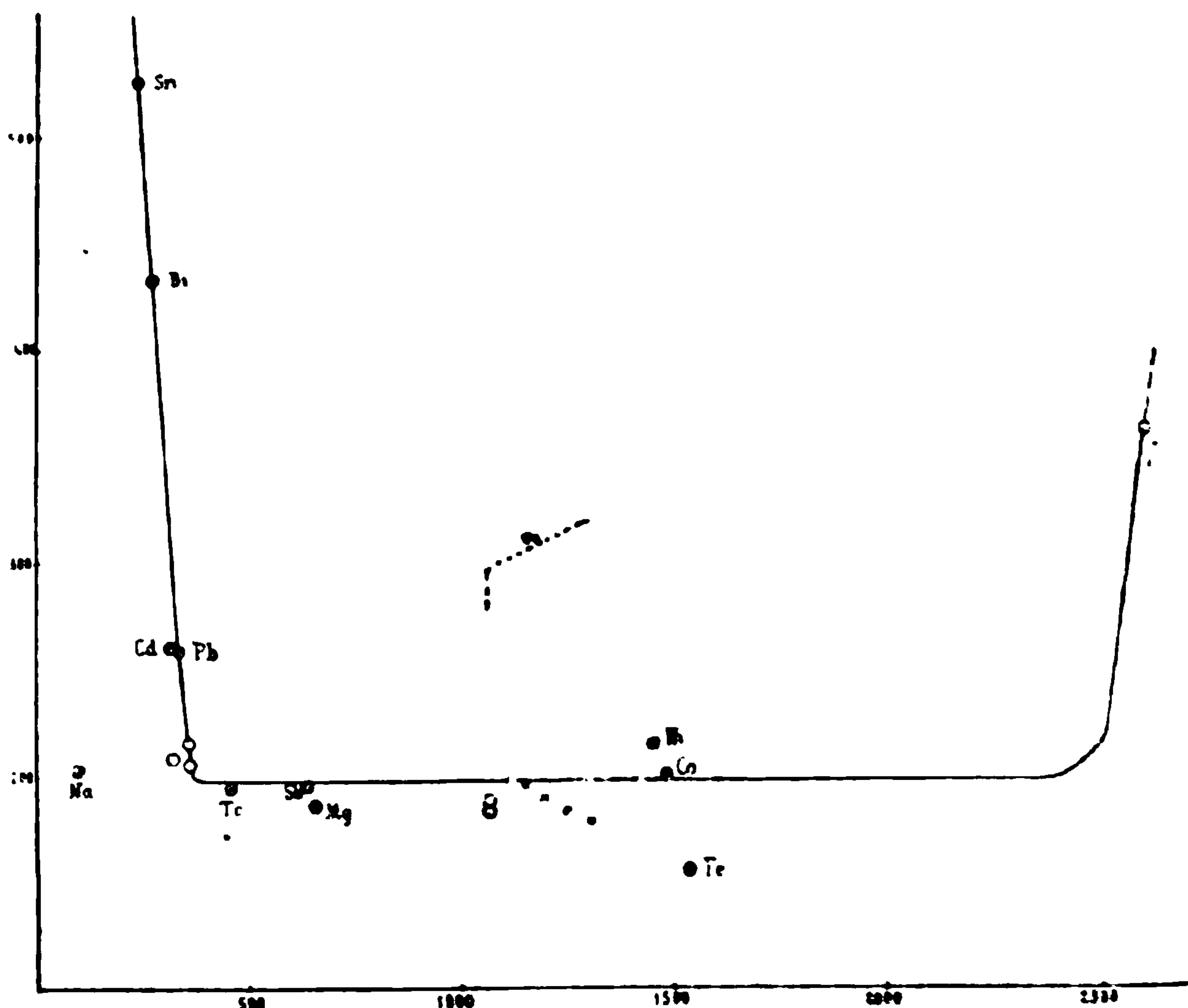
A 1120°, alors que des expériences concordantes montrent que : M = 197,2, la tension superficielle : $\gamma = 1128$ dynes-cm. La loi de Eötvös-Ramsay permet de situer la température critique de l'or à 3830° centigrades.

Cette donnée acquise, il est facile de calculer le poids moléculaire M pour toutes les températures où γ a fait l'objet d'une mesure. Voici les résultats de ce calcul :

t	γ	d	M
1150°	1125	17,18	194,3
1200	1120	17,12	189,5
1250	1115	17,06	184,7
1300	1110	17,00	179,9
1310	1109	17,00	179,1

(18) PARRAVANO, *Gazz. chim.*, 1918, t. 48, p. 123.
(19) DŒRINCKEL, *Zeit anorg. Ch.*, 1907, t. 54, p. 345.
(20) RUER, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 51, p. 391.
(21) PARRAVANO, *Gazz. chim.*, 1915, t. 45, p. 293.
(22) KURNAKOW et ZEMCZUZNY, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 54, p. 158.
(23) RAYDT, *Zeit. anorg. Ch.*, 1912, t. 75, p. 59.
(24) VOGEL, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 48, p. 319.
(25) HEYCOCK et NEVILLE, *Journ. chem. Soc.*, 1897, t. 71, p. 419.

Si on représente graphiquement tous les résultats obtenus en portant en abscisses les températures et en ordonnées les valeurs correspondantes du poids moléculaire, le lieu des points représentatifs dessine une courbe en forme de coupe : j'ai déjà indiqué les conséquences que l'on peut en tirer sur l'allure thermique de la polymérie. Je n'insisterai en ce moment que sur cette seule conclusion : entre 400 et 1550° centigrades au moins, la molécule d'or n'est constituée que d'un seul atome. Cette constatation rapprochée du fait qu'entre 1063 et 1300°, la densité de l'or est une fonction linéaire de la température, apporte une confirmation nouvelle de la règle que j'ai énoncée en un mémoire antérieur (26).



Le graphique précédent dans lequel j'ai indiqué à une échelle thermique commune d'une part, en trait continu, les variations du poids moléculaire, d'autre part, en pointillé, les volumes spécifiques correspondants de l'or liquide, illustre cette conclusion.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 76. — Sur la relation entre le poids moléculaire et la densité du magnésium à l'état liquide; par A. JOUNIAUX.

(20.5.1930.)

1° *Variation du poids moléculaire du magnésium avec la température.* Lorsque, en un Mémoire précédent (1), j'ai proposé l'extension de la règle de Trouton : $\frac{ML}{T} = K$ au phénomène de la fusion

(26) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 1534.
(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 513.

des métaux, il est apparu que cette généralisation était légitime à la condition que K est non pas une constante, mais une fonction de la température, fonction définie par la relation :

$$\log K = \frac{0,8058}{T} - 0,28506 \log T + 1,20096$$

A la température absolue de fusion du magnésium (924°), on aurait :

$$K = 2,272$$

et le poids moléculaire de ce métal serait :

$$\frac{KT}{L} = \frac{2,272 \times 924}{72} \doteq 29,1$$

Il semble donc qu'il y a condensation atomique au point de fusion. Ce fait est confirmé par les déterminations cryoscopiques suivantes dont je vais indiquer les résultats dans l'ordre des températures progressivement croissantes :

	T	L	$\left(\frac{C}{P}\right)_0$	M
Etain	505°	c. 14,25	14,0 (2-3)	66,1
Thallium	574,7	7,2	15,54 (4)	59,0
Plomb	600,4	5,32	37 (2-5-6)	49,4
Zinc	692,4	26,5	15,6 (7-8-9)	46,3
Antimoine	903	40,5	13,18 (8)	30,5
Aluminium	931	80,0	7,7 (10)	28,1
Cuivre	1356	43,3	29,5 (11)	28,7
Nickel	1725	73,0	34,2 (12)	23,8

L'établissement de ce tableau appelle les remarques suivantes :

1° Le diagramme de fusibilité des alliages du magnésium avec l'aluminium montre la précipitation de cristaux mixtes (contenant d'après Hanson et Gayler de 0 à 12 0/0 de Mg) lors de la solidifi-

(2) Kurnakow et Stépanow, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. 46, p. 181.
(3) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1890, t. 57, p. 381.
(4) Grube, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. 46, p. 84.
(5) Grube, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. 44, p. 117.
(6) Vegesack, *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 54, p. 405.
(7) Heycock et Neville, *Journ. chem. Soc.*, 1897, t. 71, p. 395.
(8) Grube, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 49, p. 87.
(9) Bruni, Sandonnini et Quercigh, *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 68, p. 79.
(10) Grube, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. 45, p. 225.
(11) Sahmen, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 57, p. 27.
(12) Voss, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. 57, p. 61.

cation des mélanges pauvres en métal dissous. Le nombre donné dans la colonne des $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ est en réalité la valeur calculée de $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0$;

2° Il a été tenu compte dans le calcul de M, de la condensation atomique de l'étain (307) et du plomb (280) aux points de fusion respectifs de ces dissolvants ;

3° On a fait la correction du coefficient d'équivalence toutes les fois qu'il est différent de l'unité, et c'est le cas du zinc pour lequel il est égal à 2.

Telles sont les seules données qu'il m'a été possible de rassembler.

Les lois cryoscopiques ne sont pas applicables aux alliages du magnésium avec l'argent (13) ou l'or (14-15), car il se dépose lors de leur solidification, une série continue de cristaux mixtes sans eutectique.

D'autre part, lorsqu'à du mercure (16) ou du bismuth (17) on ajoute des quantités progressivement croissantes de magnésium, les températures de solidification commençante s'élèvent constamment.

Enfin, le magnésium n'est pas miscible ni dans le potassium (18), ni dans le sodium (19) à l'état fondu. Et, si le diagramme de fusibilité des alliages calcium-magnésium a été fixé par Baar (20), nous sommes dans l'ignorance de la chaleur latente de fusion du métal dissolvant.

A un autre point de vue, Ramsay (21) a étudié la tonométrie du magnésium dans le mercure. Mais l'auteur n'a fait que deux déterminations et à prolonger jusqu'à l'origine la droite qui joint les points représentatifs, on trouve pour le poids moléculaire une valeur qui est certainement sous-estimée.

Par ailleurs, je n'ai trouvé dans la littérature chimique aucune valeur ni de tension superficielle, ni de tension de vapeur.

Si cette étude est rendue difficile par l'oxydabilité du métal, particulièrement au rouge, elle permet néanmoins de formuler nettement la conclusion suivante : aux températures inférieures à 700° centigrades, le poids moléculaire décroît lorsque la température croît : sensiblement triatomique vers 200°, l'édifice moléculaire du magnésium subit, lorsque la température s'élève, une dépolymérisation progressive qui l'amène à ne plus être formée que d'un seul atome vers 700° ; la courbe représentative du phénomène est presque toute entière dans la zone des faux équilibres ; à

(13) Zemczuznyj, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. **49**, p. 400.
(14) Vogel, *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. **63**, p. 169.
(15) Urasow, *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. **64**, p. 375.
(16) Cambi et Speroni, *Rend. Acad. Linc.* (5), 1915, t. **24**, p. 734.
(17) Grube, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. **49**, p. 83.
(18) Smith, *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **56**, p. 114.
(19) Mathewson, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. **48**, p. 193.
(20) *Zeit. anorg. Ch.*, 1911, t. **70**, p. 362.
(21) *Journ. chem. Soc.*, 1889, t. **55**, p. 533.

son point de fusion, la molécule est encore légèrement condensée : le poids moléculaire : 28-29, est nettement supérieur au poids atomique. Enfin, de 700 à 1500° centigrades au moins, la molécule de magnésium est invariablement monoatomique ;

2° *Variation de la densité du magnésium liquide avec la température.* Utilisant un picnomètre en graphite, Edwards et Taylor (22) ont obtenu les valeurs suivantes de la densité $_t$ en regard desquelles je transcris celles des volumes spécifiques v_t :

t	d_t	v_t
667°	1,560	0,641
673	1,562	0,640
711	1,538	0,650
768	1,445	0,692

Ces mesures ont été reprises par Arndt et Ploetz (23) qui déterminent la poussée exercée sur un cylindre de fer légèrement argenté. Voici les nombres observés :

666°	1,58	0,632
678	1,55	0,645
696	1,54	0,649
710	1,53	0,653
720	1,51	0,662

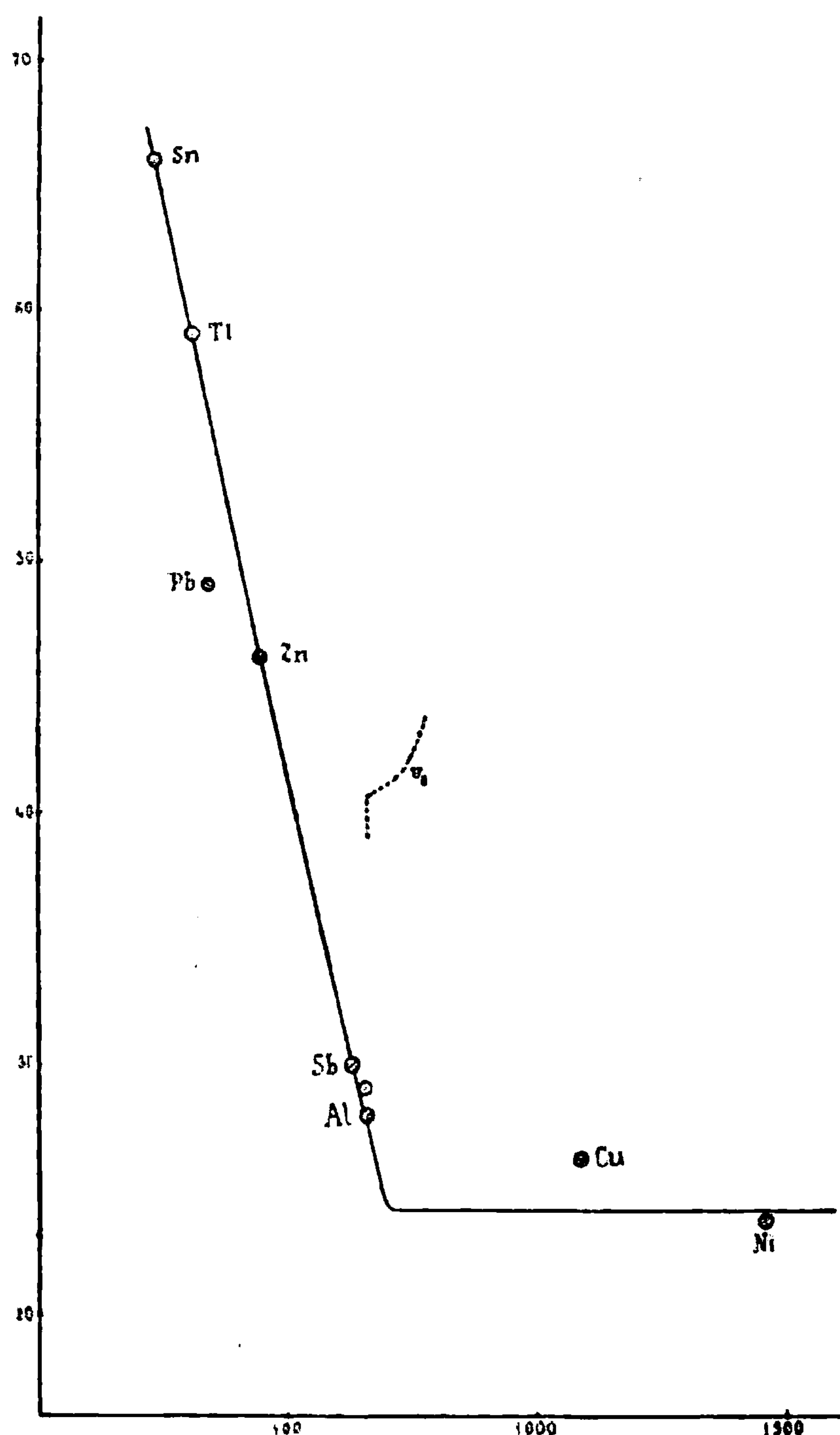
Il.semble bien que ces résultats numériques doivent être interprétés de la manière suivante : le volume spécifique du magnésium est une fonction rectiligne de la température entre 651 (point de fusion du métal) et 700-710° centigrades, au delà de laquelle la variation thermique est curviligne au moins jusqu'à 768°, la courbe représentative du phénomène tournant sa convexité vers l'axe des abscisses.

Cette interprétation conduit à assigner au volume spécifique du magnésium liquide et au point de fusion de ce métal, la valeur 0,635 qui est d'accord avec l'ensemble des déterminations de la densité à 25° centigrades, soit 1,75 d'après Biltz et Pieper (24), de la loi de dilatation linéaire établie par Scheel (25) et de la variation de volume par la fusion fixée par Arndt et Plœtz (23) à 6 0/0. Cet accord est d'autant plus remarquable que les données sur lesquelles il repose ont été établies avec des échantillons de métal différents d'un observateur à l'autre.

Cette histoire thermique du magnésium met donc en évidence une coïncidence remarquable entre la température d'amorce de la polymérie et celle de l'inflexion dans la courbe densimétrique. La relation qualitative que j'ai énoncée précédemment entre la condensation atomique et la densité à l'état liquide se trouve ainsi

(22) *Am. Min. Met. Eng.*, 1923, t. 69, p. 980.
(23) *Zeit. phys. Ch.*, 1927, t. 130, p. 184.
(24) *Zeit. anorg. Ch.*, 1924, t. 134, p. 23.
(25) *Zeit. phys.*, 1922, t. 5.

étendue à la présente étude dans la mesure compatible avec les faits expérimentaux observés.



Le graphique ci-dessus dans lequel j'ai adopté un mode de représentation identique à celui qui a été utilisé dans le Mémoire précédent, met cette conclusion en évidence.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 77. — Sur l'eau de cristallisation dans les composés minéraux et organiques; par MM. A. SEYEWETZ et BRISSAUD.

(7.5.1930.)

L'eau que renferment les substances cristallisées, désignée sous le nom d'eau de cristallisation est considérée généralement comme essentiellement mobile et totalement ou partiellement éliminable par l'action de la chaleur, le composé passant ainsi de la forme cristallisée à l'état amorphe sans que ce dernier semble apte, à priori, à fixer par l'humidité de l'air, la quantité d'eau définie qu'il a perdue par la chaleur.

Bien que certains auteurs aient constaté isolément sur quelques substances cristallisées, la propriété qu'elles possèdent, après élimination de leur eau de cristallisation, de reprendre partiellement ou totalement cette eau quand on les expose dans l'air humide à la température ordinaire, ce phénomène n'avait pas été étudié méthodiquement jusqu'ici sur l'ensemble des corps cristallisés en vue de déterminer ceux qui possèdent cette propriété et ceux qui restent à l'état anhydre et de rechercher s'il y a une relation entre cette propriété et la nature de la substance cristallisée. Sisley a signalé notamment que le *bleu carmin* à l'état du sel de calcium, cristallisé dans l'alcool à 45°, donne des prismes à reflets mordorés renfermant pour une molécule de sel de calcium : 14 molécules d'eau (1). Ce même sel, cristallisé dans l'eau donne un autre hydrate en lamelles bleu indigo qui ne renferme que 10 molécules d'eau de cristallisation (1).

Ces deux sels, séchés à 140° perdent la totalité de leur eau de cristallisation, puis, abandonnés à l'air humide à la température ordinaire, reprennent leurs molécules d'eau de cristallisation respectives, l'un absorbant 14 molécules d'eau, l'autre 10. Il semblerait donc qu'il y ait une différence entre les sels anhydres provenant des deux variétés cristallines malgré qu'on puisse facilement passer de l'une à l'autre.

Dans la présente étude, nous avons recherché si la généralité des substances renfermant de l'eau de cristallisation, possèdent comme le bleu carmin la proprité de reprendre intégralement leur eau de cristallisation après une exposition suffisamment prolongée dans l'air humide, ou bien si cette propriété n'est commune qu'à un petit nombre de composés cristallisés, les autres ne reprenant que partiellement leur eau de cristallisation initiale ou bien restant à l'état anhydre.

Nous avons examiné, en outre, si la reprise de l'eau de cristallisation par les composés anhydres, régénère l'état cristallin initial, le modifie ou bien si l'état amorphe subsiste.

Nous avons cherché enfin à déterminer si l'on peut établir entre les divers composés renfermant de l'eau de cristallisation, une classification basée sur leurs propriétés communes, relativement à la reprise de leur eau de cristallisation après dessiccation.

Dans ce but, nous avons comparé entre eux les sels minéraux des divers métaux d'un même acide ainsi qu'un certain nombre de composés organiques à l'état d'acides ou de sels.

Mode opératoire. — Nos essais ont été faits dans les conditions suivantes :

Les composés expérimentés étaient obtenus sous forme de poudre cristalline fine soit par une cristallisation troublée, soit par pulvérisation, et séchés en couche mince dans une étuve à air chaud entre 120 et 140° jusqu'à poids constant. La réhydratation avait lieu sous une hotte fermée dont l'air était maintenu à un degré d'hygrométricité voisin de la saturation et contrôlé par un hygromètre.

(1) *Revue générale des matières colorantes*, mars 1902, t. 6, p. 58.

Sel étudié	Composition du sel primitif	Température de dessication	Molécules d'eau perdue
Sulfate de magnésium	$SO^4Mg, 7H^2O$	120°	6,5
— de zinc	$SO^4Zn, 7H^2O$	120	5
— de nickel	$SO^4Ni, 7H^2O$	120	6
— de manganèse	$SO^4Mn\ 7H^2O$	120	3
— de cadmium	$SO^4Cd, 5H^2O$	120	5
— de cuivre	$SO^4Cu, 5H^2O$	120	5
— de chrome	$(SO^4)^3Cr^2, 18H^2O$	120	9
— de sodium	$SO^4Na^2, 10H^2O$	120	10
Alun d'aluminium et de potassium	$(SO^4)^3Al^2, SO^4K^2, 24H^2O$	120	22
— d'aluminium et d'ammonium	$(SO^4)^3Al^2, SO^4(NH^4)^2, 24H^2O$	120	18
— de chrome et de potassium	$(SO^4)^3Cr^2, SO^4K^2, 24H^2O$	130	15
— de chrome et d'ammonium	$(SO^4)^3Cr^2, SO^4(NH^4)^2, 24H^2O$	120	10
— de fer et d'ammonium	$(SO^4)^3Fe^2, SO^4(NH^4)^2, 24H^2O$	120	24
Sulfate de magnésium et d'ammonium	$SO^4Mg, SO^4Am^2, 6H^2O$	130	6
— de nickel et d'ammonium	$SO^4Ni, SO^4Am^2, 6H^2O$	140	6
— de manganèse et d'ammonium	$SO^4Mn, SO^4Am^2, 6H^2O$	140	6
— de zinc et d'ammonium	$SO^4Zn, SO^4Am^2, 6H^2O$	140	6
— de fer et d'ammonium	$SO^4Fe, SO^4Am^2, 6H^2O$	140	6
— de magnésium et de potassium	$SO^4Mg, SO^4K^2, 6H^2O$	140	6
— de nickel et de potassium	$SO^4Ni, SO^4K^2, 6H^2O$	140	6
— de zinc et de potassium	$SO^4Zn, SO^4K^2, 6H^2O$	140	6
Sulfate de manganèse	$SO^4Mn, 1H^2O$	120°	0
Sulfite de sodium	$SO^3Na^2, 7H^2O$	120	7
Hyposulfite de sodium	$S^2O^3Na^2, 5H^2O$	120	5
Chlorure de nickel	$NiCl^2, 6H^2O$	130	5
— de cobalt	$CoCl^2, 6H^2O$	130	6
— de baryum	$BaCl^2, 2H^2O$	130	2
— de manganèse	$MnCl^2, 4H^2O$	130	4
— de cadmium	$CdCl^2, 2H^2O$	130	2
Nitrate de cobalt		130	
— de nickel		130	
— de magnésium		130	
— de bismuth		130	
— de cuivre		136	
Acétate de plomb	$(CH^3CO^2)^2Pb, 3H^2O$	120	3
— de baryum	$(CH^3CO^2)^2Ba, 1H^2O$	120	1
— de sodium	$(CH^3CO^2)Na, 3H^2O$	120	3
Ferrocyanure de potassium	$FeCy^6K^4, 3H^2O$	120	3
Phosphate de sodium	$PO^4Na^2H, 12H^2O$	120	10
Arséniate de sodiumt	$AsO^4Na^2, 12H^2O$	120	10
Borax	$B^4O^7Na^2, 8H^2O$	120	8
Acide oxalique	$C^2O^4H^2, 2H^2O$	120°	2
— citrique	Ac. citrique, $1H^2O$	120	1
— gallique	Ac. gallique, $1H^2O$	120	1
Naphtionate de sodium	Naphtionate de sodium, $4H^2O$	120	4
Chrysoïne	Chrysoïne, $2,5H^2O$	120	2,5
Bleu carmin cristallisé dans l'eau	Bleu à $10H^2O$	120	0
— — — dans l'alcool	Bleu à $14H^2O$	120	0

Composition du sel déshydraté	Molécules d'eau reprises	Composition du sel rehydraté	Observations
SO^4Mg 0,5 H^2O	6,5	SO^4Mg, 7 H^2O	Légèrement hygroscopique.
SO^4Zn, 2 H^2O	2	SO^4Zn, 4 H^2O	
SO^4Ni, 1 H^2O	6	SO^4Ni, 7 H^2O	
SO^4Mn, 4 H^2O	0	SO^4Mu, 4 H^2O	
SO^4Cd	5	SO^4Cd, 5 H^2O	
SO^4Cu	5	SO^4Cu, 5 H^2O	
$(SO^4)^3Cr^2$, 9 H^2O	9	$(SO^4)^3Cr^2$, 18 H^2O	Légèrement hygroscopique. Se transforme en variété verte.
SO^4Na^2	10	SO^4Na^2, 10 H^2O	
$(SO^4)^3Al^2$, SO^4,K^2, 2 H^2O	16	$(SO^4)^3Al^2$, SO^4K^2, 18 H^2O	
$(SO^4)^3Al^2$, SO^4Am^2, 6 H^2O	13	$(SO^4)^3Al^2$,SO^4Am^2, 19 H^2O	Foisonne légèrement en se réhydratant.
$(SO^4)^3Cr^2$, SO^4K^2, 9 H^2O	15	$(SO^4)^3Cr^2$, SO^4K^2, 24 H^2O	Foisonne tr. fortem. (6 à 8 fois son volume).
$(SO^4)^3Cr^2$, SO^4Am^2, 14 H^2O	8	$(SO^4)^3Cr^2$,SO^4Am^2, 22 H^2O	Foisonne très fortement.
$(SO^4)^3Fe^2$, SO^4Am^2	2	$(SO^4)^3Fe^2$, SO^4Am^2, 2 H^2O	Ne foisonne pas.
SO^4Mg, SO^4Am^2	6	SO^4Mg, SO^4Am^2, 6 H^2O	
SO^4Ni, SO^4Am^2	6	SO^4Ni, SO^4Am^2, 6 H^2O	
SO^4Mn, SO^4Am^2	6	SO^4Mn, SO^4Am^2, 6 H^2O	
SO^4Zn, SO^4Am^2	6	SO^4Zn, SO^4Am^2 6 H^2O	
SO^4Fe, SO^4Am^2	6	SO^4Fe, SO^4Am^2. 6 H^2O	
SO^4Mg, SO^4K^2	5	SO^4Mg, SO^4K^2, 5 H^2O	Ce sel présente une anomal. dans la série
SO^4Ni, SO^4K^2	6	SO^4Ni, SO^4K^2, 6 H^2O	
SO^4Zn, SO^4K^2	6	SO^4Zn, SO^4K^2, 6 H^2O	
SO^4Mn, 1 H^2O	0	SO^4Mn, 1 H^2O	
SO^3Na^2	0	SO^3Na^3	
$S^2O^3Na^2$	5	$S^2O^3Na^2$, 5 H^2O	
$NiCl^2$, 1 H^2O	∞	Se liquéfie	Changement brusque dans la courbe de rehydratation vers $NiCl^2$, 6 H^2O.
$CoCl^2$	7	$CoCl^2$, 6 aq. + 1 H^2O	A partir de ce point, son poids varie avec l'état hygrométrique.
$BaCl^2$	2	$BaCl^2$, 2 H^2O	
$MnCl^2$	∞	Se liquéfie	Même obs. que pour le chlorure de nickel.
$CdCl^2$	2	$CdCl^2$, 2 H^2O	
		Déliquescent	Tous ces nitrates se décomposent peu à peu en oxyde métallique et acide. Il reste un mélange de sel non décomposé et d'oxyde. Le sel non décomposé est toujours déliquescent.
		—	
		—	
		—	
		—	
$(CH^3CO^2)^2Pb$	0	$(CH^3CO^2)^2Pb$	
$(CH^3CO^2)^2Ba$	0	$(CH^3CO^2)^2Ba$	
$(CH^3CO^2)Na$	3	CH^3CO^2Na, 3 H^2O	
$FeCy^6K^4$	1/2	$FeCy^6K^4$, 1/2 H^2O	
PO^4Na^2H, 2 H^2O	0	PO^4Na^2H, 2 H^2O	
AsO^4Na^2, 2 H^2O	4	AsO^4Na^3, 6 H^2O	
$B^4O^7Na^2$	0	$B^4O^7Na^2$	
Anhydre	2	$C^2O^4H^2$, 2 H^2O	
—	0	Anhydre	
—	0	—	
—	0	—	
—	2,5	Chrysoïne, 2 H^2O	
—	10	Bleu à 10 H^2O	
—	14	Bleu à 14 H^2O	

Nous avons étudié la déshydratation et la réhydratation des composés cristallisés suivants :

1° *Sulfates simples* : sulfates de sodium, de nickel, de cuivre, de magnésium, de zinc, de manganèse, de cadmium, de chrome ;

2° *Aluns* : d'aluminium et de potassium, d'aluminium et d'ammonium, de fer et d'ammonium, de chrome et de potassium, de chrome et d'ammonium ;

3° *Sulfates doubles* : de magnésium et d'ammonium, de nickel et d'ammonium, de manganèse et d'ammonium, de zinc et d'ammonium, de magnésium et de potassium, de zinc et de potassium, de nickel et de potassium, de fer et d'ammonium ;

4° *Sulfites et hydrosulfites* : sulfite de sodium, sulfite de potassium, sulfite d'ammonium, sulfite de lithium, hyposulfite de sodium ;

5° *Chlorures* : de nickel, de cobalt, de manganèse, de fer, de baryum, de cadmium, de zinc ;

6° *Nitrates* : de nickel, de cobalt, de magnésium, de bismuth, de cuivre, d'uranyle ;

7° *Carbonate* : de sodium ;

8° *Sels divers* : ferrocyanure de potassium, phosphate et arséniate de sodium, borax ;

9° *Sels organiques* : acétates de sodium, de baryum, de plomb, naphtionate de sodium ;

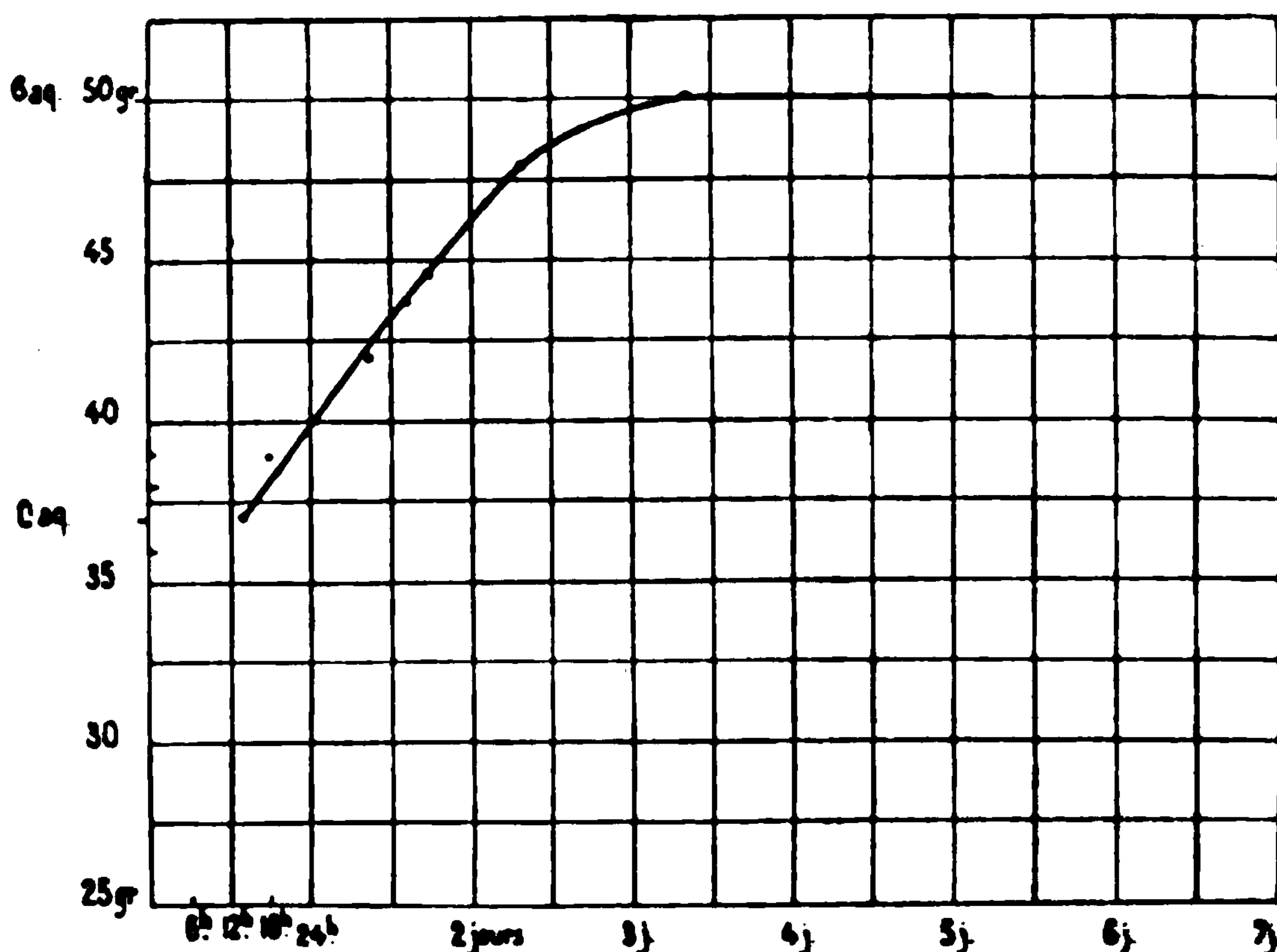
10° *Acides organiques* : acides oxalique, citrique, galiique :

11° *Matières colorantes* : chrysoïne, bleu carmin.

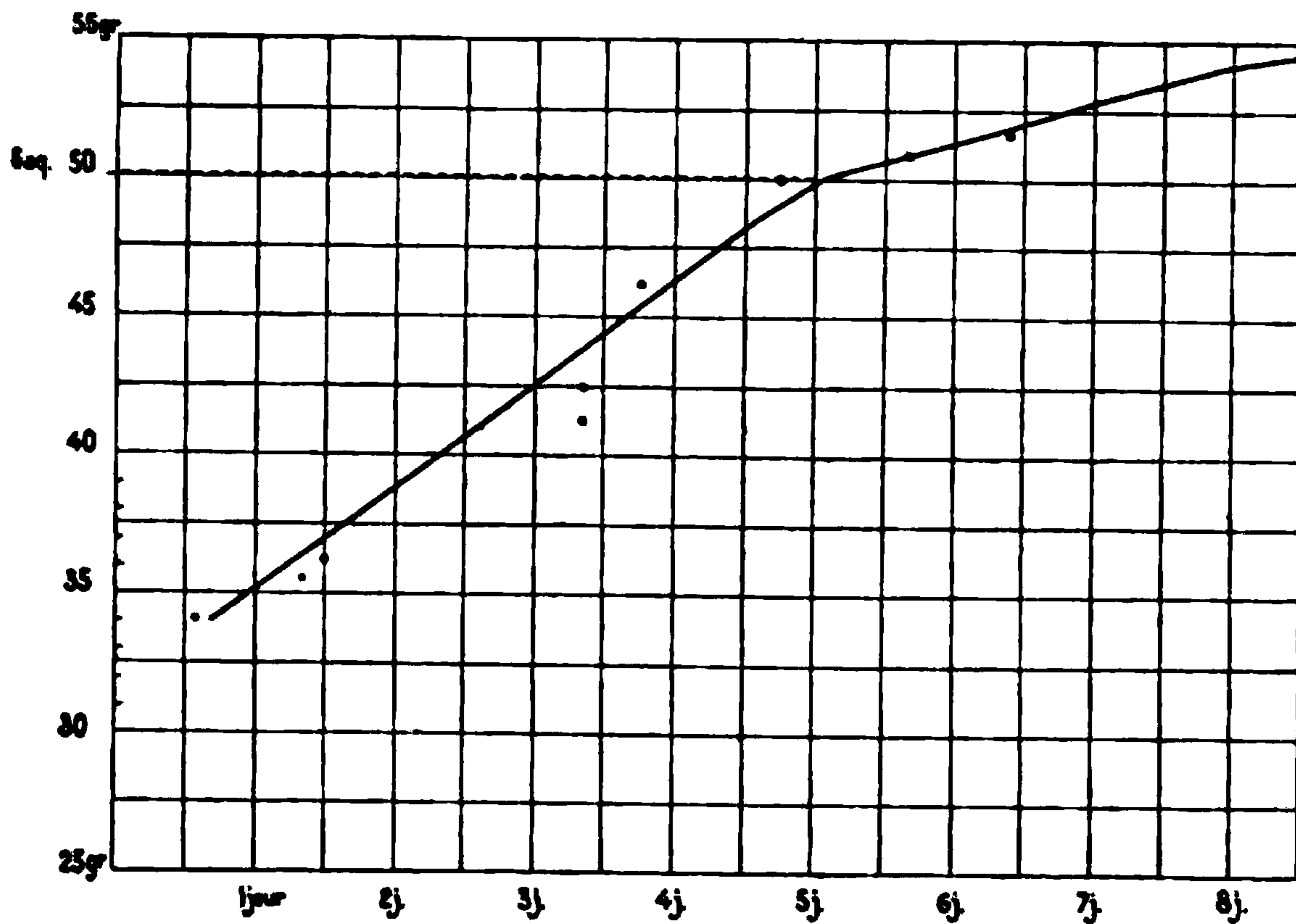
Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux précédents (p. 692 et 693).

Vitesses de réhydratation. — La vitesse de réhydratation des sels anhydres paraît être sensiblement constante, quel que soit le degré de réhydratation (les conditions du milieu étant identiques).

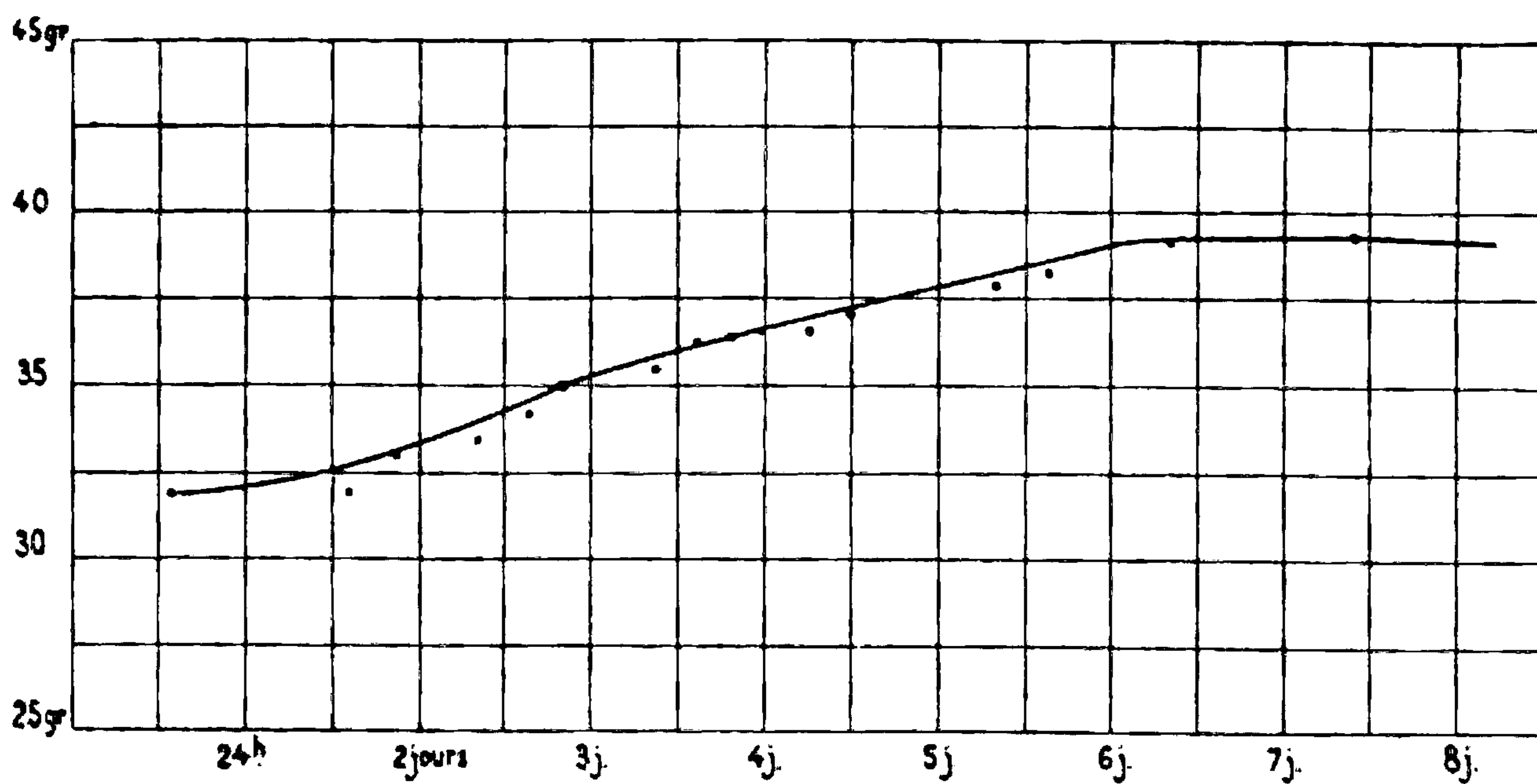
Les courbes construites en fonction du temps et de la quantité



Sulfate double de Mg et NH^4.
Courbe type de la 3e série.



Chlorure de nickel.
Courbe type de la 4e série.



Alun ordinaire.
Courbe type de la 2e série.

d'eau reprise sont pour la plupart sensiblement des droites. Certains présentent des changements de direction accentués, ce qui semblerait indiquer l'existence d'un hydrate défini.

C'est le cas pour le *sulfate de nickel*, le *chlorure de nickel*, le *sulfate de manganèse*.

Nous indiquons ci-dessus un type de chacune de ces courbes.

Facteurs influençant l'équilibre. — L'influence de la température n'a pas été étudiée, car on a toujours opéré à une température sensiblement constante (entre 15 et 20°).

Le degré hygrométrique de l'air a une grande influence :

1° Sur la vitesse de réhydratation ;

2° Sur la limite de réhydratation.

En effet, la vitesse de réhydratation était plus grande le jour que

pendant la nuit où on ne maintenait pas l'atmosphère aussi humide que pendant le jour. En outre, certains sels qui ont été réhydratés dans l'air saturé d'humidité reprennent un autre état d'équilibre quand on les maintient dans l'air moyennement humide (50° hygrométrique). Ce phénomène est particulièrement marqué avec les *chlorures de nickel* et de *manganèse*. Les sels qui reprennent intégralement leurs molécules d'eau, tels que les *sulfates doubles de la série magnésienne* ne sont pas influencés par les variations de l'état du degré hygrométrique de l'air.

Le degré de division ne nous a paru avoir qu'une faible influence sur la vitesse de réhydratation et aucun sur la limite.

Influence des radicaux électropositifs et électronégatifs.

D'après les tableaux précédents, on remarque qu'au point de vue de la réhydratation, les sels se classent plutôt d'après leurs acides que d'après leurs bases.

Toutefois, il faut remarquer que le métal n'est pas sans influence : les sels de magnésium, par exemple, sont en général plus hygroscopiques que les mêmes sels de nickel, cobalt, cadmium.

Il existe d'autre part, des anomalies, spécialement parmi les chlorures : le chlorure de cadmium reprend exactement ses molécules d'eau, tandis que le chlorure de zinc est déliquescent. Il en est de même pour le chlorure de calcium et le chlorure de baryum, le chlorure de cobalt et le chlorure de nickel.

Essai de classification. — Nous pouvons d'après les tableaux ci-dessus, et connaissant les sels déliquescents, établir la classification suivante :

1° Produits ne reprenant pas leur eau de cristallisation après dessiccation :

Sulfates de manganèse et de calcium, sulfite de sodium, acétates de plomb et de baryum, phosphate de sodium, borax, acide citrique, acide gallique, naphtionate de sodium.

2° Produits reprenant une partie de leur eau de cristallisation :

Sulfate de zinc, tous les aluns (sauf celui de chrome qui se transforme en une variété allotropique), ferrocyanure de potassium.

3° Produits reprenant intégralement leur eau de cristallisation ;

Sulfates de magnésium, de sodium, nickel, cuivre, cadmium, tous les sulfates doubles de la série magnésienne, les chlorures de cobalt, baryum, cadmium, acétate de sodium, hyposulfite de sodium, acide oxalique, chrysoïne, bleu carmin.

4° Produits dont l'état varie beaucoup avec le degré hygrométrique :

Chlorures de cobalt, nickel, manganèse.

5° Produits absorbant indéfiniment l'humidité de l'air (produits déliquescents) :

Chlorure de calcium, de zinc, ferrique, de magnésium. Nitrates de magnésium, nickel, cobalt, cuivre, bismuth.

Modification de l'état cristallin. — Nous avons entrepris en collaboration avec M. Longchambon l'étude par les rayons X des modifications que subit l'état cristallin initial des composés soumis à la

déshydratation par chauffage, puis à la réhydratation dans l'air humide, dans le but de vérifier si l'on peut tirer de cet examen des déductions au point de vue de l'état moléculaire des substances classées dans les différents groupes que nous avons indiqués ci-dessus.

Cette étude fera l'objet d'une prochaine publication.

N° 78. — Chaleurs de dissolution et de formation de $CuCl^3Cs$;

par MM. A. BOUZAT et E. CHAUVENET.

(20.4.1930.)

Préparation et analyse. — Wells et Dupee (1) ont obtenu le composé $CuCl^3Cs$ par évaporation de solutions de chlorure cuivrique et de chlorure de césium, dont la composition pouvait varier dans des limites étendues.

Nous l'avons préparé à partir de solutions qui renfermaient une molécule de chlorure de césium pour une molécule de chlorure cuivrique, en concentrant ces solutions dans un courant de gaz chlorhydrique; les cristaux formés ont présenté l'aspect d'aiguilles rouge grenat.

Pulvérisé, le sel a une couleur jaune brun.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé
Cl 0/0..................	35,2	35,14
Cu 0/0..................	21,1	21,00

Chaleur de dissolution. — La chaleur de dissolution a été mesurée avec le calorimètre de Berthelot.

Nous avons fait quatre déterminations à des températures qui ont varié de 10°,6 à 20°,3 et à des dilutions comprises entre une molécule de sel dans 12¹,7 et une molécule dans 15¹,2.

Soit : *p* le poids en grammes de $CuCl^3Cs$ dissous, *v* le volume en centimètres cubes de l'eau employée pour la dissolution, *t* la température de l'eau avant la dissolution, Q la chaleur moléculaire de dissolution trouvée :

p	*v*	*t*	Q
gr.	cc.		cal.
9,482	400	10°659	— 1,23
8,087	400	11,878	— 0,99
8,349	400	14,049	— 0,76
7,963	400	20,340	0,0

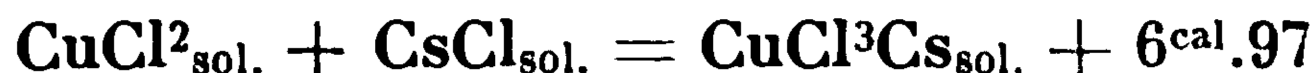
En portant les chaleurs de dissolution en ordonnées et les températures en abeisses, on obtient quatre points qui sont très sensiblement en ligne droite. La chaleur de dissolution de $CuCl^3Cs$ peut ainsi être représentée entre 10° et 20° par la formule linéaire :

$$Q = -0^{cal}.65 + 0^{cal}.12\,(t - 15^{\circ})$$

(1) WELLS et DUPEE, *Zeit. f. anorg. Ch.*, 1894, t. 5, p. 300 et *The American Journ. of Science* (3), 1894, t. 47, p. 91.

Elle est nulle pour 20°,3 environ, négative aux températures plus basses et positive aux températures plus élevées (2).

Chaleur de formation. — Adoptons pour chaleur de dissolution de $CuCl^2$ à 15° : $11^{cal},0$ (3) et pour chaleur de dissolution de CsCl à la même température : $-4^{cal},68$ (4). Le mélange des deux solutions de $CuCl^2$ et de CsCl ne produisant aux dilutions considérées aucun phénomène thermique supérieur aux erreurs d'expérience, il est facile de calculer que :



$$CuCl^2_{sol.} + CsCl_{sol.} = CuCl^3Cs_{sol.} + 6^{cal}.97$$

Dans un travail précédent (5), nous avons étudié $CuCl^4Cs^2$. Nous avons obtenu des cristaux de ce sel présentant deux apparences bien distinctes, les uns allongés et jaune brillant, les autres trapus et bruns. Pour les deux variétés, nous avons obtenu :



$$CuCl^2_{sol.} + 2CsCl_{sol.} = CuCl^4Cs^2_{sol.} + 6^{cal}.88$$

On voit que la chaleur de formation de $CuCl^4Cs^2$ sol. à partir de $CuCl^2$ sol. et 2CsCl sol. est à peu près la même que celle de $CuCl^3Cs$ sol. à partir de $CuCl^2$ sol. et CsCl sol.

N° 79. — Décomposition des perchlorates par les azotites alcalins ; par MM. A. TIAN et SVILARICH.

(30.5.1930.)

Nous avons étudié la réaction que donnent les azotites fondus en agissant sur les perchlorates en vue de son application possible au dosage des perchlorates et, en même temps, à celui des sels de potassium.

Dispositif expérimental. — Les essais ont été faits en portant à température constante un poids déterminé de ClO^4K auquel on ajoutait 5 fois son poids de NO^2Na, c'est-à-dire environ 2,5 fois plus qu'il n'était théoriquement nécessaire : on évitait ainsi toute déflagration. Dans chaque cas on étudiait parallèlement, en opérant dans les mêmes conditions, la décomposition propre du perchlorate de potassium en l'absence de réducteur. Le dosage du chlorure formé s'effectuait volumétriquement par la méthode cyano-argentimétrique.

Pour réaliser la constance de la température nous avons utilisé l'ébullition du soufre (444°,5), du pentasulfure de phosphore (520°)

(2) Voir : BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 127.

(3) THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, t. 3, p. 186; SABATIER, *Bull. Soc. chim.* (3), 1889, t. 1, p. 90.

(4) DE FORCRAND, *Ann. de Chim. et de Phys.* (8), 1911, t. 24, p. 258. — Voir aussi : HAIGH, *The Journ. of the American Chem. Soc.*, 1912, t. 34, p. 1137.

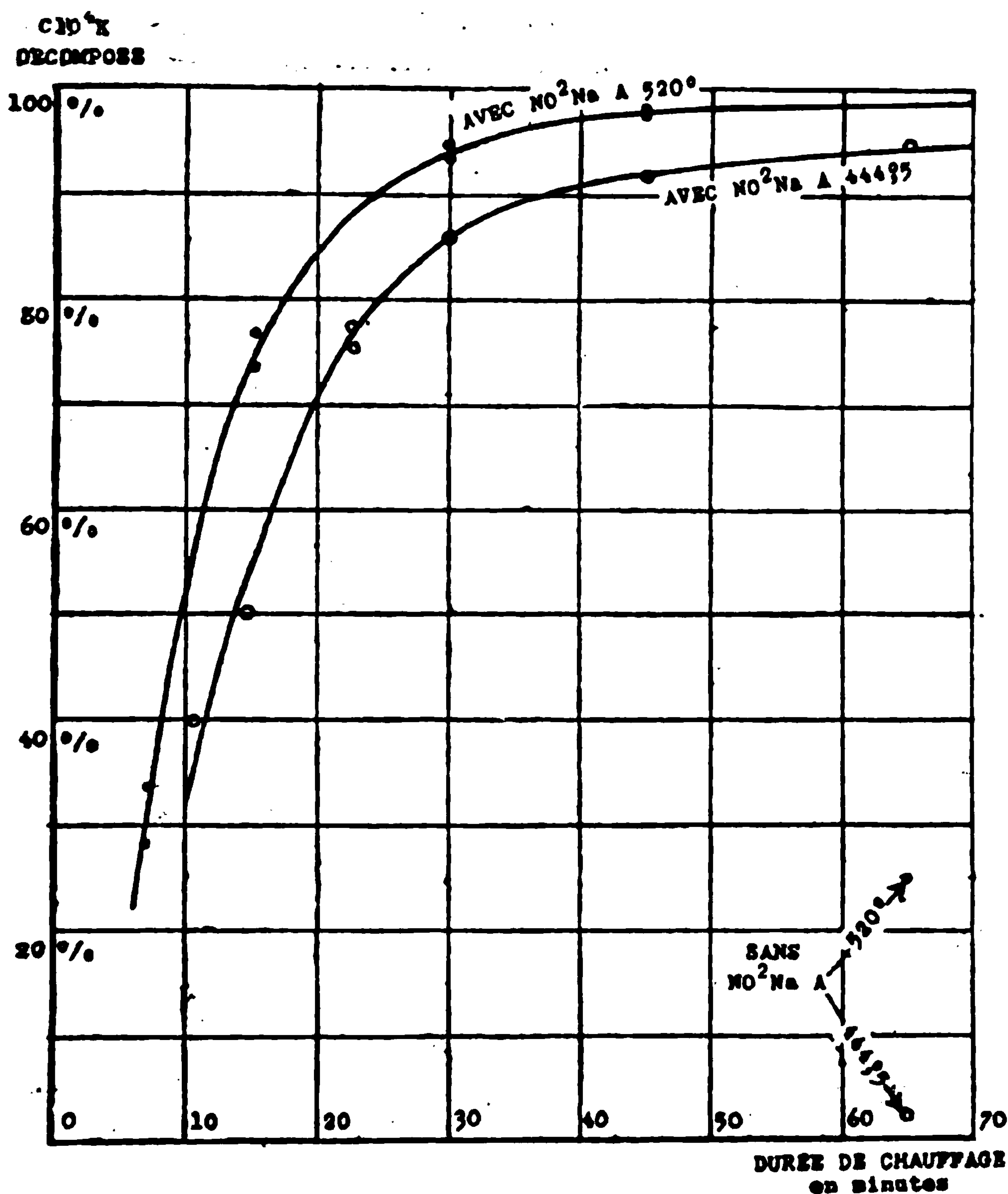
(5) BOUZAT et CHAUVENET, *C. R. Ac. Sc.*, 1923, t. 177, p. 1293 et *Bull. Soc. chim. France* (4), 1929, t. 45, p. 913.

et celle de l'iodure de zinc. Le point d'ébullition de ce dernier corps n'ayant pas été déterminé, nous avons fait une évaluation provisoire qui sera reprise ultérieurement; nous avons obtenu 590°.

Résultats. — On trouvera ci-après (*fig.* 1) les courbes obtenues en représentant, en fonction de la durée de séjour dans les bains de vapeur portés aux températures de 444°,5 et 520°, les taux de décompositions exprimés en 0/0 du perchlorate en expérience.

On peut faire les constatations suivantes :

1° Les courbes ne passent pas par l'origine. Cela est dû au temps nécessaire pour échauffer les vases et leur contenu. La durée *efficace* de chauffage peut être obtenue en retranchant de la durée apparente (portée en abscisse) un temps d'environ 3 à 4 minutes qui représente ce retard;



2° La vitesse de décomposition spontanée du perchlorate, à 444°,5 et 520°, est faible vis-à-vis de celle qui se manifeste en présence d'azotite alcalin. Ainsi, à la température d'ébullition du soufre, au bout de 65 minutes, 2,3 0/0 de perchlorate pur sont seu-

lement décomposés, taux que l'on observerait après une dorée de chauffage efficace environ 40 fois moindre avec l'azotite. La même constatation peut être faite à 520°, quoiqu'ici l'écart soit moins accentué.

3° Aux températures élevées il semble que l'action de l'azotite devient négligeable sur la décomposition du perchlorate.

En effet, voici ce que l'on constate déjà à la température d'ébullition de l'iodure de zinc. A cette température les résultats expérimentaux sont difficiles à représenter par des courbes, car les vitesses sont très grandes et, à cause du temps perdu pour échauffer les sels, la durée *efficace* de chauffage, la seule qui importe, se trouve mal déterminée. Mais on jugera, par les nombres suivants, qui donnent les quantités décomposées après sept minutes de séjour dans le même bain de vapeur d'iodure de zinc, que l'on ne constate aucun accroissement du fait de la présence d'azotite dans la décomposition du perchlorate :

ClO^4K avec azotite 73,3 0/0,
ClO^4K sans azotite 75,0 0/0.

Il semblerait même que la présence du sel réducteur retarde la décomposition du perchlorate. En réalité, cela est dû vraisemblablement à ce que la masse à échauffer est alors plus considérable et la durée efficace du chauffage plus faible.

Ainsi, vers 600°, la vitesse de réduction du perchlorate par l'azotite de sodium est si peu de chose vis-à-vis de la décomposition propre de ce sel, que l'on peut pratiquement négliger cette action réductrice ;

4° Les constatations à faire sur les courbes relatives à l'influence de la température sur les vitesses de ces deux actions chimiques confirment encore le fait précédent.

En l'absence d'azotite, la décomposition du perchlorate s'accroît très rapidement avec la température puisque, au bout d'un même temps de chauffage (65 minutes), on trouve des taux de décomposition de 2,3 et 24,9 0/0 lorsqu'on passe de 444°,5 à 520°. Comme il s'agit encore de faibles quantités décomposées, on peut considérer que chacun de ces nombres donne une mesure de la vitesse de transformation du sel à la température correspondante ; leur rapport est d'environ 1/10 : on voit que l'effet de la température est considérable.

Il n'en est pas de même pour la réduction opérée par l'azotite. Cette action est à peu près la même lorsque l'on passe de 444°,5 à 520°. En effet, si la courbe de décomposition en présence du sel réducteur est, pour la seconde de ces températures, placée au-dessus de l'autre, cela paraît simplement dû à la décomposition propre du perchorate puisque, comme on vient de le voir, cette décomposition est vivement accentuée par une élévation thermique. On s'en rend compte si des ordonnées de ces courbes on retranche ce qui revient à la seule décomposition du perchlorate ; les courbes rectifiées se confondent sensiblement *au départ*. Cela prouve que les vitesses de réduction du perchlorate par l'azotite à ces deux

températures sont sensiblement les mêmes. On conçoit dès lors qu'aux hautes températures cette réaction chimique puisse devenir négligeable par rapport à la première.

On peut se demander quelle est la raison de l'affaiblissement du pouvoir réducteur des azotites lorsque la température s'élève. Il est vraisemblable que ce fait est dû à ce que l'on atteint alors la zone de température pour laquelle les azotates alcalins tendent à se transformer en azotites, ce qui implique évidemment que les azotites manifestent alors peu d'affinité pour se transformer en azotates en agissant comme réducteur.

En résumé, nous avons constaté :

Une augmentation très nette de la vitesse de décomposition du perchlorate de potassium lorsque l'on chauffe ce sel en présence d'azotite de sodium aux températures de 444°,5 et 520°.

Une atténuation de cet effet lorsque la température s'élève.

Sa disparition pratiquement totale vers 600°.

La cessation du pouvoir réducteur de l'azotite a été attribuée à l'instabilité aux hautes températures des azotates alcalins.

(Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Marseille.)

N° 80. — Hydrolyse du chlorure de thorium ; par MM. Ed. CHAUVENET et J. TONNET.

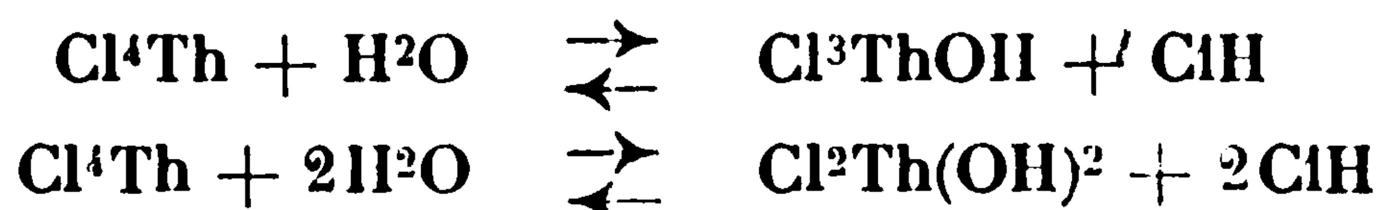
(15.5.1930.)

Certains sels de thorium anhydres et hydratés possèdent une chaleur de dissolution fortement exothermique (1) :

	cal
Cl^4Th	+ 56,7
$Cl^4Th, 2H^2O$	41,08
$Cl^4Th, 7H^2O$	14,7
Br^4Th	70,19
$Br^4Th, 7H^2O$	22,55
$Br^4Th, 10H^2O$	9,84 etc.

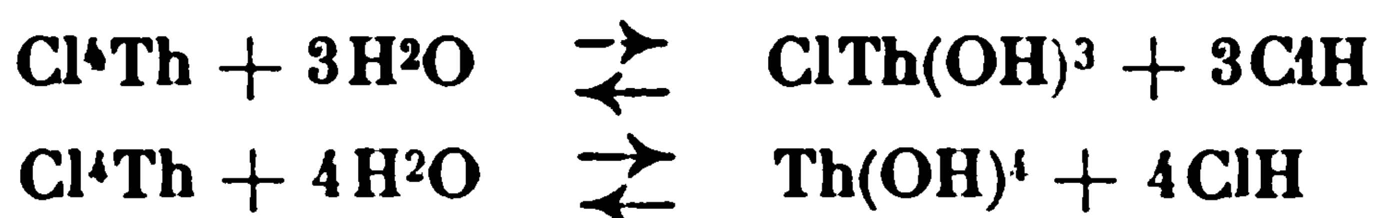
Ces nombres élevés montrent que ces sels réagissent vivement avec l'eau, et il nous a paru intéressant d'étudier la nature de cette réaction, du moins avec l'un d'eux. Notre choix s'est porté sur le chlorure de thorium anhydre, afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux que l'un de nous a obtenus dans les mêmes conditions avec le chlorure de zirconium.

On peut penser, qu'en solution étendue, le chlorure de thorium peut donner les réactions suivantes :



$$Cl^4Th + H^2O \rightleftarrows Cl^3ThOH + ClH$$
$$Cl^4Th + 2H^2O \rightleftarrows Cl^2Th(OH)^2 + 2ClH$$

(1) Ed. Chauvenet, *Ann. chim. physiq.*, 1911, p. 275.



$$Cl^4Th + 3H^2O \rightleftarrows ClTh(OH)^3 + 3ClH$$
$$Cl^4Th + 4H^2O \rightleftarrows Th(OH)^4 + 4ClH$$

D'autre part, chacune d'elles se déplacera dans le sens de la flèche supérieure par neutralisation progressive de l'acide chlorhydrique par une solution de soude.

Sans doute l'addition d'alcali laisse la liqueur limpide, tant qu'on n'a pas ajouté la quantité nécessaire de soude pour précipiter le thorium, soit 4 molécules de NaOH; mais dès qu'on a introduit la 4e molécule, le thorium est précipité à l'état de $Th(OH)^4$. Dans l'intervalle, ce sont les changements de l'une des propriétés du système qui peuvent mettre en évidence les réactions dont il a été le siège.

Nous avons donc suivi la neutralisation par des mesures de conductibilité électrique, et voici le mode opératoire : à 5 cc. d'une solution de Cl^4Th $n/100$, nous avons ajouté 2 cc., puis 4 cc., puis 8 cc., etc., d'une solution de NaOH de même titre, et chacun des mélanges était ensuite ramené à 50 cc.; quelques heures après, nous avons mesuré la résistance de ces solutions, la température étant pour chacune égale à 28°,9 :

Cl^4Th $n/100$ Nombre de cc.	NaOH $n/100$ Nombre de cc.	Résistance
5	0	219
5	2	224
5	4	230
5	8	240,5
5	10	247,5
5	14	279
5	15	288

Sur le graphique construit avec ces données (les coordonnées étant les résistances et les proportions de soude) on observe deux droites qui se coupent en un point correspondant à 10, lequel représente exactement 2 molécules de NaOH.

Nous concluons donc que dans les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés, c'est la réaction suivante qui a lieu :



$$Cl^4Th + 2H^2O \rightleftarrows Cl^2Th(OH)^2 + 2ClH$$

Des mesures thermochimiques nous ont permis de vérifier l'exactitude de cette conclusion.

Nous avons évalué les quantités de chaleur qui se dégagent quand on mélange une solution de Cl^4Th avec celle de NaOH dans des proportions variables. A 120 cc. d'une solution de Cl^4Th renfermant $\frac{1}{67}$ de molécule, nous avons ajouté dans le calorimètre 100 cc. d'une solution renfermant la moitié de $\frac{1}{67}$ de molécule de NaOH :

dans la deuxième mesure, nous avons ajouté à la même quantité de la solution de chlorure de thorium 100 cc. de NaOH renfermant $\frac{1}{67}$ de molécule, etc. Nous résumons dans le tableau suivant les résultats calorimétriques :

Cl^4Th	NaOH	Q
120^{cc}	0,5 de $\frac{1}{67}$	56^{cal}
120	$\frac{1}{67}$	85
120	$\frac{2}{67}$	148
120	$\frac{2,5}{67}$	181
120	$\frac{3}{67}$	217

Traduits sur un graphique, ces résultats montrent l'existence d'un point anguleux correspondant à la réaction :

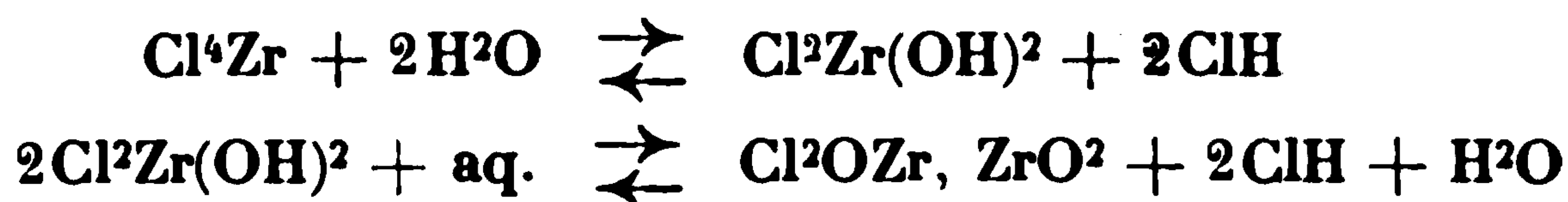


$$Cl^4Th_{aq.} + 2NaOH_{aq.} \rightarrow Cl^2Th(OH)^2 + 2ClNa$$

La concordance des résultats précédents permet donc de conclure à la présence du radical « thoryle » (ThO) dans la solution étendue de Cl^4Th ; il est probable que d'autres sels de thorium, dans les mêmes conditions, se conduisent d'une manière identique ; c'est ce qui explique la grande chaleur de dissolution de ces produits.

Il y a lieu de rapprocher l'hydrolyse de Cl^4Th de celle de Cl^4Zr : le chlorure de zirconium réagit instantanément avec l'eau pour donner $Cl^2Zr(OH)^2$ (oxychlorure analogue à celui du thorium), tandis que l'établissement de l'équilibre est plus lent avec Cl^4Th.

D'autre part, le chlorure de zirconium s'hydrolyse plus profondément, puisqu'il donne successivement les 2 réactions (2) :



$$Cl^4Zr + 2H^2O \rightleftarrows Cl^2Zr(OH)^2 + 2ClH$$

$$2Cl^2Zr(OH)^2 + aq. \rightleftarrows Cl^2OZr, ZrO^2 + 2ClH + H^2O$$

L'un de nous a montré que la plupart des sels de zirconium se conduisent de la même manière et que certains doivent être considérés comme des combinaisons du radical zirconyle. Il est possible que certains sels de thorium, autres que les oxy-halogénures, renferment aussi le radical « ThO » ; il serait intéressant de le vérifier et nous nous proposons de le faire.

(2) La 2e réaction d'hydrolyse plus avancée n'a pas été observée avec $Cl^2Th(OH)^2$.

(3) *Ann. chim.*, 1920, p. 59.

N° 81. — Sur la dissociation du méthane aux températures élevées et à différentes pressions; par MM. Fr. de RUDDER et H. BIEDERMANN.

(21.5.1930.)

La présente publication est le résultat des travaux effectués dans les laboratoires de la Société Industrielle des Hydrocarbures et Dérivés depuis novembre 1927, jusqu'à la fin de l'année 1928. Elle a été retardée par suite des accords que nous avions avec cette Société, elle a fait l'objet d'un pli cacheté pris en novembre 1928.

Nos essais avaient été primitivement entrepris pour étudier d'une façon systématique quel pouvait être le rendement maximum en éthylène de la pyrogénation du méthane et quelles étaient les conditions expérimentales à réaliser pour obtenir ce maximum.

Des essais effectués avant nous par la Société « Le Pétrole Synthétique » avec du gaz naturel, avaient semblé donner des résultats positifs, faisant l'objet du brevet français n° 610.543 (1) et nous fûmes chargés d'en contrôler l'exactitude.

Ainsi qu'il est déjà signalé dans ce brevet, il est très anciennement connu que le passage du méthane dans un tube de masse réfractaire chauffé à haute température donne naissance à de faibles quantités d'éthylène, d'acétylène, d'autres carbures éthyléniques et acétyléniques (2).

Mais tous ces essais n'ont été faits que d'une manière très superficielle, les produits résultants de la pyrogénation n'ont été identifiés que qualitativement et aucun travail systématique n'en est résulté.

Après que nos propres travaux eussent été entièrement terminés ont paru des travaux plus systématiques portant sur la transformation du méthane en d'autres hydrocarbures, dans des intervalles assez larges de températures et de pression, dont nous citons ci-dessous par ordre de dates et sans commenter les indications bibliographiques :

1. Franz Fischer, H. Pichler, K. Meyer, H. Koch, Uber die Synthese der Benzolkohlenwasserstoffe, *Brennstoff-Chemie*, t. **9**, n° 19, p. 309; 1er octobre 1928.
2. Andriessens-Ciba, D. R. P. 406.200 et *Chem. Zeit.*, n° **52**, p. 941; 5 décembre 1928.
3. H. M. Stanley et A. W. Nash, Pyrogenesis of Methan, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. **48** (T), p. 1, janvier 1929.
4. Franz Fischer et K. Peters, Uber die Umwandlung von Methan, bzw. Koksofengas, durch elektrische Entladungen bei Unterdruck, *Brennstoff-Chemie*, t. **10**, n° 6, p. 108, 15 mars 1929.
5. The pyrolysis of Methan (*Abst.*, p. 5155; 1929); Arnost-Vysoky, Palina a Topeni 11, 53-7 (English) 57-60; 1929.

(1) B. F. N° 610.543 (12 juin 1926).

(2) Berthelot « *Les Carbures d'hydrogène* », vol. 11, 1901, p. 32 et 37 ; Bone et Coward, *Journ. Chem. Soc. London*, 1908, t. 93, p. 1197.

6. S. C. Lind et G. Glockler, 2 Conférences à la Société de Chimie américaine les 29 avril et 3 mai 1929 (référence indiquée dans *Brennstoff-Chemie*, t. **10**, n° 11, p. 224).
7. Kurt Peters et Karl Meyer, Uber die thermische Bildung von Methylen ans Methan, *Brennstoff-Chemie*, t. **10**, n° 16, p. 324.

Pour pouvoir contrôler avec une certitude absolue quels étaient réellement les produits de la pyrogénation du méthane et leurs proportions relatives en fonction des différences variables qui règlent la réaction : température, pression, durée de chauffage (temps pendant lequel le gaz est soumis à l'action de la chaleur), nous avons estimé nécessaire l'utilisation, pour nos essais, de méthane aussi pur que possible, afin de faciliter l'interprétation finale de nos résultats.

Notre travail présente un ensemble d'essais continus portant sur la pyrogénation du méthane entre 900° C et 1500° C à des pressions variant entre 20 m/m et 760 mm., et des vitesses de passage du gaz extrêmement variées.

Pour nous résumer :

1° Nous avons établi un appareillage permettant l'obtention facile de quantités notables de méthane extrêmement pur, exempt d'hydrogène, d'oxygène et d'autres hydrocarbures.

2° Nous avons établi un appareillage permettant la pyrogénation de ce méthane dans tous les intervalles de température, de pression et de vitesse ci-dessus indiqués.

3° Nous avons établi une méthode d'analyse rigoureuse pour les mélanges gazeux qui se présentaient à nous dans cette pyrogénation.

4° Nous avons confronté nos résultats pratiques avec les calculs thermodynamiques afférents à cette réaction.

I. — *Préparation du méthane pur.*

Pour la préparation du méthane pur, dont il nous fallait des quantités assez notables pour nos expériences, nous avons fait usage de la méthode indiquée par L. Moser (*Reindarstellung von Gasen,* p. 130 et 131) (3). La préparation telle que la décrit cet auteur ne permet pas d'obtenir de grandes quantités de méthane pur.

Nous avons étudié et réalisé un appareillage de production et de purification efficace et permettant d'obtenir aisément en 4-5 heures de travail 45 à 50 l. de méthane extrêmement pur.

Pour la production du méthane on avait une petite cornue en fer, soudée à l'autogène, figurée en A dans le schéma ci-contre (*fig.* 1); elle mesurait intérieurement 150 m/m de diamètre et 250 m/m de hauteur, l'épaisseur des parois était de 5 m/m. Le couvercle était assuré d'une fermeture tout à fait étanche au vide par serrage énergique au moyen de forts bouchons sur un joint encastré garni d'un anneau asbeste imprégné de silicate de soude, on laissait le joint sécher pendant une nuit avant de chauffer. Le tube de déga-

(3) Schorlemmer, *Chem. News*, 1874, t. **29**, p. 7.

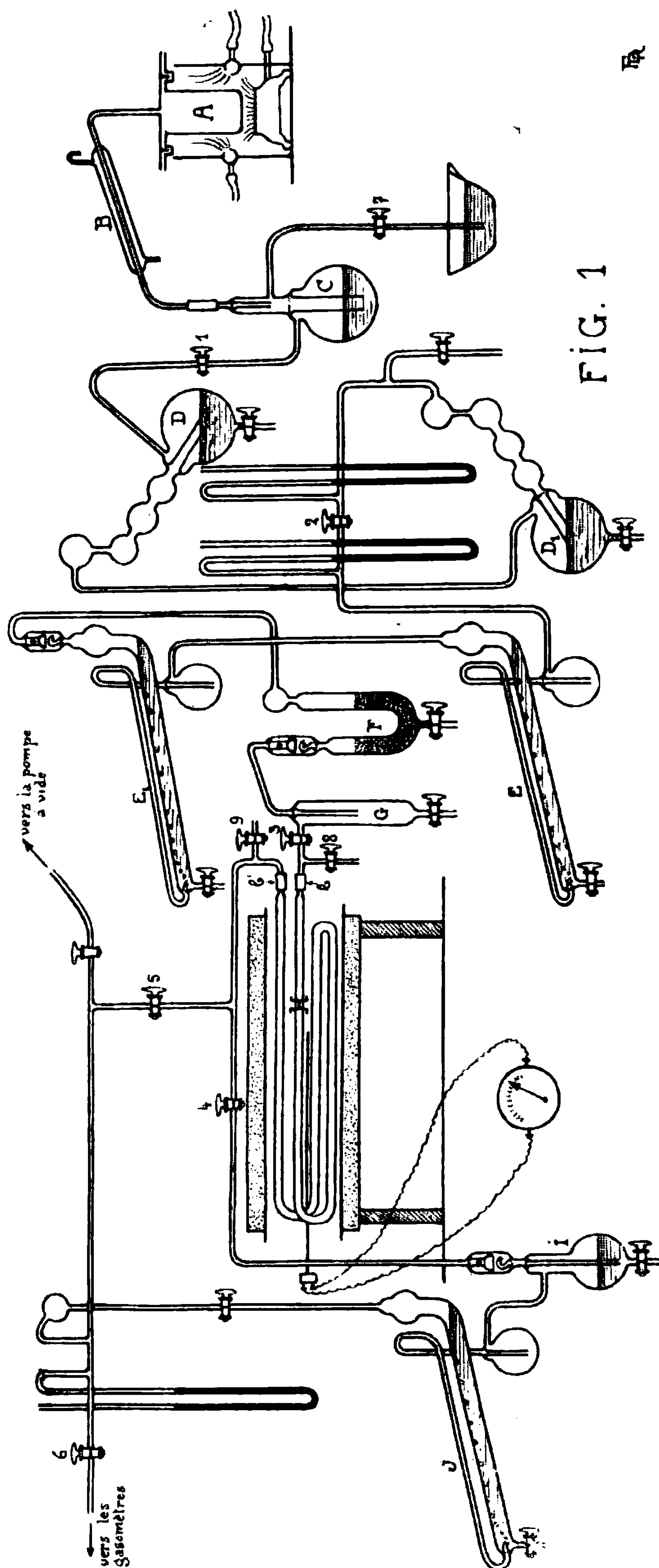


FIG. 1

gement en fer également, soudé à l'autogène sur la cornue, était refroidi à l'aide d'un réfrigérant B de 40 cm. de longueur, en fer également et soudé à même.

La cornue était chauffée dans un petit fourneau en tôle permettant le chauffage régulier des parois aussi bien que du fond.

L'extrémité du réfrigérant était jointe au restant de l'appareillage par un bout de bon caoutchouc à vide bien ligaturé et qu'on remplaçait à chaque opération.

L'appareil de purification comportait à la suite l'un de l'autre les dispositifs suivants :

Un ballon C récepteur de 1 litre de capacité où viennent se condenser les vapeurs d'eau et quelques produits empyreumatiques qui les accompagnent, qui se dégagent de la masse génératrice pendant le chauffage.

Deux laveurs successifs D et D_1 formés chacun d'un ballon de 1 litre surmonté de trois boules de 5 cm. de diamètre, montées en soudure interne plongeante sur le ballon. Une dernière boule placée à angle avec les premières servait de briseur de projections. Un robinet à partie inférieure permettait de les remplir ou de les vider aisément, en s'aidant du vide ou de la pression. Chacun de ces laveurs était garni de 800 cc. environ d'oléum à 20 0/0. Ils retiennent la presque totalité de l'éthylène engendré au cours de la réaction.

Deux laveurs successifs E et E_1, du type décrit par Guichard (4) modifié par nous pour l'emploi dans un appareil où l'on fait alternativement le vide et la rentrée d'air. Ils comportaient pour cette raison un récipient de garde de 500 cc. et une soupape brise-jet. Le tube laveur proprement dit avait 85 cm. de longueur et $2^{cm},5$ de diamètre. Leur remplissage et leur vidange se faisaient comme pour les précédents, à l'aide d'un robinet disposé à la partie la plus basse du tube laveur. Ils étaient garnis chacun de 100 cc. d'oléum, 20 0/0, et servaient à retenir les dernières traces d'éthylène.

Un petit laveur en U : F, garni de billes de verre et de 50 cm^3 de solution de potasse caustique pure à 30 0/0. Il servait à retenir les vapeurs acides entraînées des laveurs précédents, avant que le gaz ne passe dans le purificateur à oxyde de cuivre. Le remplissage et la vidange se faisaient comme pour les précédents.

Une petite ampoule G pour retenir les quelques projections de liquide qui arrivent à passer au travers de la petite soupape brise-jet du laveur précédent. Ceci n'arrive que fort rarement du reste et par suite de fausses manœuvres.

Un purificateur à oxyde de cuivre H pour éliminer l'hydrogène. Il était constitué par un long tube de quartz, recourbé étroitement quatre fois sur lui-même, d'une longueur totale de 2 mètres, avec 2 cm. de diamètre intérieur. Ce tube était garni d'oxyde de cuivre vermicelle pour combustions. Celui-ci est partiellement réduit, en cuivre métallique, par l'hydrogène. Après chaque opération on le réoxydait en faisant passer à chaud dans le tube un courant d'oxygène venant d'une bombe, introduit par le robinet 8 et sortant par le robinet 9; en 10 minutes environ la réoxydation

(4) GUICHARD, *Manuel de travaux pratiques de Chimie minérale*, 1910, p. 27 et 28.

était totale. Le tube était chauffé pour la réduction et la réoxydation à 400-450° C dans un four électrique tubulaire à résistance de ni-chrome, il était raccordé au restant de l'appareillage par les joints b et b_1, en caoutchouc à vide bien ligaturé et recouvert de 3 ou 4 couches de gomme-laque. Ces deux joints et celui qui raccordait la cornue génératrice au ballon C étaient les seuls existants dans tout l'appareillage, le restant était entièrement en verre Pyrex soudé.

Un petit laveur ordinaire : I garni de 100 cm³ de potasse caustique pure à 30 0/0, destiné à arrêter l'anhydride carbonique.

Enfin un laveur : J du type laveur de Guichard modifié garni d'une solution alcaline d'hydrosulfite de soude constituée par :

Solution A.	Hydrosulfite de soude pur	31 gr.
	Eau distillée	100 cc.
Solution B.	Potasse caustique pure	23 gr.
	Eau distillée	80 cc.

Mélanger et au moment de l'emploi.

La manœuvre de l'appareil était très simple. On y faisait tout d'abord le vide aussi bon que possible, après avoir garni par aspiration les différents laveurs de leurs réactifs particuliers. On chauffait le four et le réglait à 400-450° C. Puis, après avoir fermé les robinets 1, 2, 3, 4, 5 et 6 qui isolent les différentes parties de l'appareillage, on commençait à chauffer la cornue génératrice. De temps en temps on ouvrait un peu le robinet 7, pour s'assurer par barbotage de la pression existant dans cette première partie de l'appareil, dès qu'on y avait une bonne pression, on manœuvrait successivement les robinets de 1 à 6 et la pompe à vide de manière à rincer l'une après l'autre les différentes parties de l'appareil avec les premières portions de méthane dégagé, ceci afin de bien purger tout l'appareil de l'air, c'est-à-dire de l'azote qu'il contenait au début. Après deux ou trois lavages de tout l'appareillage, ce qui exigeait environ une vingtaine de litres de méthane, on laissait se dégager normalement le méthane purifié dans les gazomètres destinés à le recueillir en chauffant graduellement la cornue jusqu'au rouge sombre. On arrêterait l'opération après avoir recueilli 40 à 50 litres de méthane.

La charge de la cornue était faite comme suit :

On introduisait dans une grande capsule ronde en fer de 30 cm de diamètre :

Acétate de sodium cristallisé	750 gr.
Soude caustique en plaques	750 gr.
Eau	600 cc.

on chauffait à l'ébullition, puis on ajoutait par petites portions et en remuant bien :

Chaux vive du marbre en poudre fine........ 1250 gr.

On évaporait l'eau et séchait bien cette masse intimemen mélangée en agitant continuellement avec un petit ringard de fer, assez robuste.

La masse sèche et pulvérulente était tassée dans la cornue et on la surmontait d'une double épaisseur de toile de nickel enfoncée à force, afin de l'empêcher de trop gonfler.

L'efficacité de la purification ainsi conduite ressort très clairement des analyses faites sur le gaz sortant directement de la cornue et le même gaz après purification, analyses dont nous donnons un exemple ci-après :

Gaz non purifié		Gaz purifié	
CO^2....	0,21	CO^2....	0
O^2.....	0,7	O^2......	0
CH^4....	89,70	CH^4....	99,7
CO.....	0	CO.....	0
H^2......	2,052	H^2......	0
C^2H^4...	3,74	C^2H^4...	0
N^2......	3,13	N^2......	0,3

II. — *Appareillage pour la pyrogénation.*

Le méthane pur de départ était conservé dans deux gazomètres en verre, du type Lockemann et Reckleben (*Stähler Arbeïts-Methoden*, t. **1**, p. 247), que nous avions établi nous-mêmes à l'aide de forts flacons de 20 litres disposés selon le schéma ci-contre. De tels gazomètres dont toutes les connexions étaient établies en verre soudé, sans aucun joint en caoutchouc en contact avec le gaz, garnis comme liquide d'arrêt d'eau distillée saturée de méthane pur, nous ont permis de garder pendant parfois deux ou trois mois notre méthane pur sans aucune perte ni souillure.

Afin d'éviter, du reste, toute altération de notre méthane purifié, nous avions soudé directement ces gazomètres d'une part sur notre appareil à production de méthane, d'autre part à notre appareil de pyrogénation figuré à sa suite sur le schéma ci-contre (*fig.* 2). Le robinet capillaire 1 servait à prendre les prises pour analyses; la petite ampoule : *a*, à recueillir les faibles quantités d'eau pouvant pénétrer du gazomètre dans les canalisations par suite de fausses manœuvres.

Le gaz pur débité par le gazomètre sous une pression aussi constante que possible, réglée par la manœuvre du robinet 2 et vérifiée constamment à l'aide du manomètre à mercure 1 passait alors dans l'anémomètre A destiné à vérifier continuellement et à régler son débit. Cet anémomètre du type en usage courant au laboratoire de Chimie Théorique de Genève, et dont le principe a été déjà maintes fois indiqué (5) a été employé par nous, avec un égal succès, avec les deux couples liquides : solutions aqueuse presque saturée de sulfate de cuivre; et tétra-chlorure de carbone,

(5) Ph. A. GUYE et F. SCHNEIDER, *Helv.*, 1918, t. **1**, p. 35; *Chem. Zeit.*, 1918, p. 510.

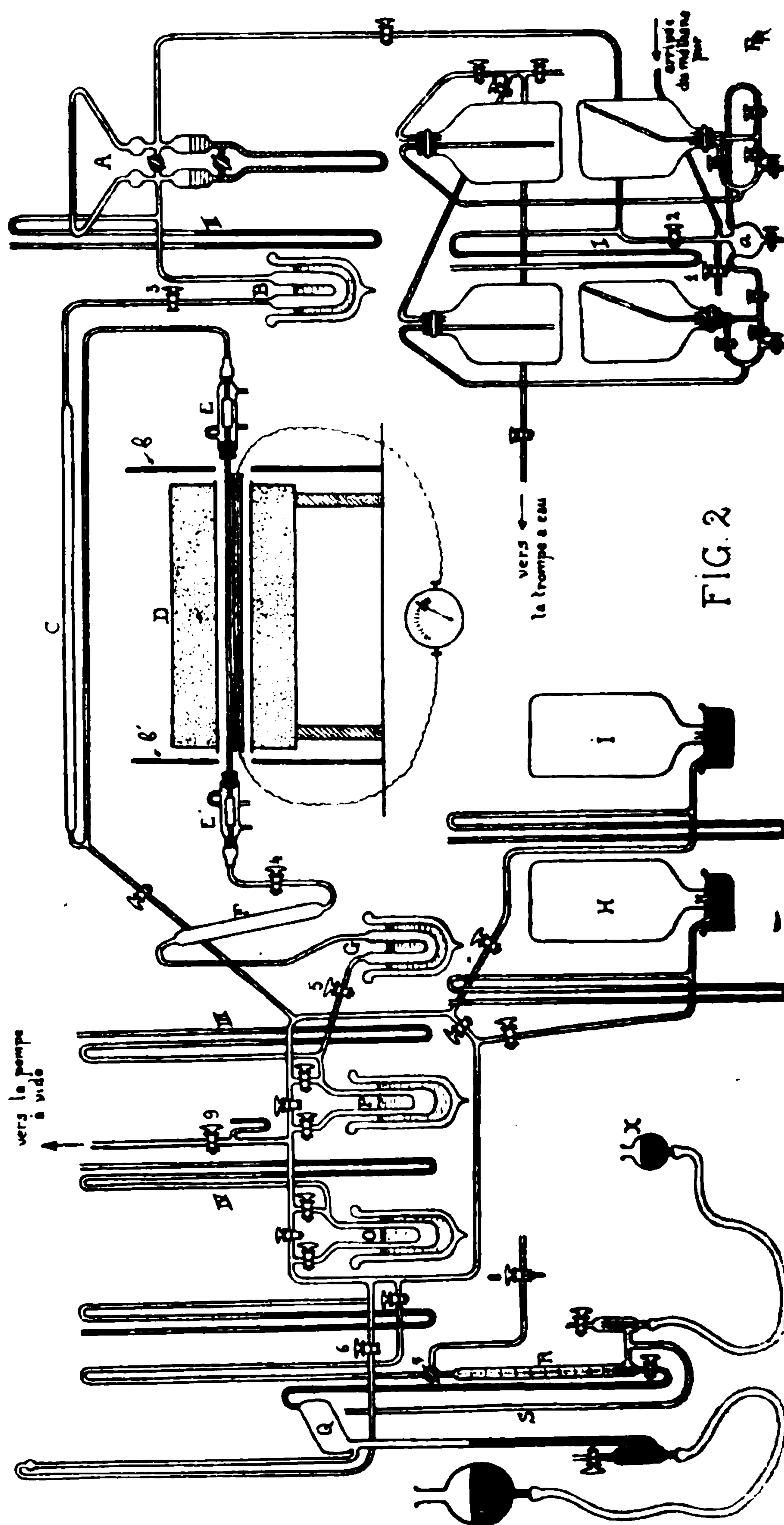


FIG. 2

et eau colorée et huile de paraffine ; cet anémomètre était calibré avec du méthane pur.

A la suite de cet anémomètre, le manomètre à mercure II per-

mettait de connaître à chaque instant la pression du gaz avant le four.

Suivait alors un système desséchant destiné à éliminer du gaz les traces d'humidité dont il était chargé et aussi celles de tétrachlorure qu'il pouvait avoir entraîné de l'anémomètre. Après de nombreux essais, nous avons trouvé que le système le plus efficace était tout simplement une ampoule en U : B garnie d'un peu de laine de verre et refroidie dans un mélange neige-carbonique-alcool-méthylique, suivie d'un long tube C de 1 m. environ de longueur et 2 cm. de diamètre, garni de chlorure de calcium dans ces deux premiers tiers, de perles de verre et P^2O^5 dans son dernier tiers.

Le gaz bien desséché se rendait ensuite au tube de pyrogénation. Celui-ci était chauffé dans un four tubulaire D dont nous avons employé deux types différents :

1° Pour tous les essais à température égale ou inférieure à 1000° C, nous avons fait usage d'un four à résistance de ni-chrome, constitué par un enroulement sur tube de quartz de 12 m. de fil à environ 1 Ω par M, Le tout soigneusement calorifugé dans une carcasse métallique *ad hoc.*

2° Pour les essais à température supérieure à 1000° C, nous avons utilisé un four à granules de charbon, dont l'âme était un tube d'alundum, lequel résiste parfaitement bien jusque 1500-1600° C.

Le réglage de ces fours était fait au moyen de résistances appropriées, permettant l'obtention de températures très constantes. Celles-ci étaient mesurées à l'aide d'un thermo-couple platine-platine rhodié disposé dans un tube de même matière que le tube de pyrogénation et serré étroitement contre lui à l'aide de bonnes ligatures, de telle manière que sa soudure occupe exactement le centre du four, ainsi que le montre la figure. Disposé de cette manière il était possible de faire voyager la soudure du thermocouple de droite et de gauche afin de se rendre compte de la longueur réelle de la zone de pyrogénation.

L'équipage des deux tubes était maintenu par des supports appropriés de manière à se trouver bien au centre du tube du four, et les deux extrémités de celui-ci étaient alors obstruées avec de la bourre d'asbeste tout autour des tubes.

Deux grands écrans de carton d'asbeste, *b* et *b'*, protégeaient les extrémités des tubes contre un rayonnement excessif.

Les tubes de pyrogénation que nous avons utilisés étaient en quartz fondu (Vitreosil) pour les expériences jusqu'à 1200° C. Au delà de cette température le quartz subit un ramollissement suffisant pour le faire s'aplatir sous son propre poids et par conséquent ne convient plus.

Nous avons alors utilisé des tubes de quartz garnis intérieurement d'un tube de charbon choisi d'un diamètre aussi exactement que possible égal au diamètre intérieur du tube de quartz correspondant. Le ramollissement et le vide que nous faisions dans le tube de pyrogénation faisait coller étroitement le quartz au charbon, servant de squelette solide, et nous pûmes avec ce dispositif réaliser quelques-unes de nos expériences dans le vide à 1400° C avec

une assez bonne étanchéité. Bien entendu le dispositif se brisait chaque fois au refroidissement et devait être remplacé.

Par la suite, nous avons employé avec un plein succès des tubes en masse de Marquardt K que nous a fourni la Deutsche Staatliche Porzellan Manufaktur. Leur résistance est excellente et leur étanchéité au vide parfaite même au delà de 1500° C.

Les deux extrémités de ces tubes de pyrogénation en quarts ou masse K étaient raccordées de part et d'autre du four au restant de l'appareillage, en verre, à l'aide de joints formés de bouts de 7 à 8 cm. de bon caoutchouc à vide glissés à force sur les extrémités de quartz et de verre mises jointives, soigneusement ligaturés de fin fil de fer, et recouverts de deux à trois couches de gomme laque avec bons séchages intermédiaires. Ces joints, les seuls qui existent dans tout notre appareillage, étaient du reste parfaitement étanches au vide après quelques heures de séchage. Ils étaient protégés contre tout échauffement par les petits réfrigérants E et E' dans lesquels ils étaient noyés.

Tout le restant de notre appareillage était entièrement en verre Pyrex soudé, sans joints d'aucune sorte.

Faisant suite au four, nous avions tout d'abord un tube F en Pyrex de 40 cm. de long et 3 cm. de diamètre garni de laine de verre, pour arrêter mécaniquement les fines particules de charbon engendrées au cours de la pyrogénation et entraînées par le courant gazeux. Signalons tout de suite, en passant, que la plus grande partie du charbon formé restait dans le tube de pyrogénation et arrivait à le boucher après un certain temps de marche; puis une ampoule en U : G refroidie dans le mélange neige-carbonique-alcool méthylique, où se condensaient dans certaines de nos expériences de faibles quantités de naphtaline et de goudrons formés certainement dans les zones de refroidissement après le four aux dépens du gaz pyrogéné. Ces produits de condensation, toujours en très faibles quantités n'intéressaient pas notre travail, et nous n'en avons jamais tenu compte dans nos résultats si ce n'est pour en signaler la présence dans les expériences où il s'en est produit.

Enfin, le gaz pyrogéné débarrassé de ses impuretés non gazeuses se rendait dans l'appareil collecteur qui nous permettait de le recueillir, le conserver sans altération, en mesurer le volume et d'en prélever des échantillons pour fins d'analyse.

Celui-ci était formé essentiellement d'un anneau rectangulaire de verre sur lequel étaient soudés les dispositifs suivants :

Deux ampoules en U, O et P à fond dilaté d'environ 100 cc. de capacité, permettant de condenser par immersion dans l'air liquide, toute la partie condensable à cette température du gaz pyrogéné : CH^4, C^2H^6, C^2H^4 et C^2H^2. Chacune de ces ampoules était pourvue d'un système de trois robinets permettant, à volonté de les employer individuellement, en série ou de les mettre hors circuit. Chacune d'elles aussi comportait son manomètre à mercure propre : III et IV, permettant d'y connaître la pression à chaque instant.

Deux gazomètres récepteurs à vide imaginés par nous, H et I pour

recueillir et conserver le gaz pyrogéné et pour en mesurer le volume.

Tout au début de nos expériences, et sur la foi des auteurs (Conf. L. Moser, *Reindarstellung von Gasen*, p. 139) nous avions voulu utiliser des gazomètres récepteurs par écoulement, avec comme liquide d'arrêt la solution saturée de sel. Nous dûmes rapidement revenir de cette erreur : l'eau salée dissout fort bien et très vite l'éthylène et l'acétylène en quantité très notable. On ne peut arriver à aucun travail sérieux de cette manière. Le mercure comme liquide d'arrêt, avec des volumes pareils (5 à 20 l.) ne venait pas en ligne de compte.

Nous avons donc pensé à un dispositif tout différent. Nos gazomètres étaient constitués chacun par un fort flacon de 10 litres, à goulot étroit, renversé, le col plongeant dans un large godet de cire à cacheter fondue, formé d'une petite boîte de tôle mince de 10 cm. de diamètre et 5 cm. de hauteur. Un petit tube de verre plié en U faisait communiquer l'espace intérieur du flacon avec le restant de l'appareillage, chacun des gazomètres était commandé par un robinet, un manomètre à mercure avec échelle divisée en 1/2 mm. permettait de connaître la pression régnant dans le gazomètre ainsi constitué.

Il suffisait maintenant d'y faire un bon vide avec la pompe à huile ou à mercure pour avoir un excellent gazomètre récepteur, très sûr, très étanche et où il nous a été possible de garder des gaz pyrogénés pendant plusieurs mois sans aucune perte ni altération.

Bien entendu la mesure du volume du gaz recueilli dans ces gazomètres était remplacée par la mesure de sa pression, le volume étant déduit par calcul. Le volume exact de chacun de ces gazomètres avait été calibré très soigneusement en les remplissant de chlorure de méthyle (après plusieurs rinçages par vide et remplissage alternés) puis condensant celui-ci dans des ampoules refroidies par l'air liquide, une par gazomètre, jusqu'à obtention du vide aussi bon que possible. Ces ampoules scellées étaient pesées remplies, puis vidées pour connaître le poids du chlorure condensé. Dès lors il était facile par calcul de connaître le volume exact des gazomètres à 0° et sous 760 mm. Un contrôle fut aussi effectué en mesurant l'un des gazomètres avec l'autre. L'exactitude des volumes que nous pouvions ainsi mesurer dans nos gazomètres atteignait 1 0/0 sur des volumes de 11 litres 20 et 11 litres 40 respectivement à 0° C. et sous 760 mm.

Un système de robinets permettait de brancher à volonté l'un ou l'autre, ou les deux gazomètres, sur la canalisation générale, ou encore de les mettre hors circuit.

Une pompe à vide de Toepler (modification German et Cardoso (6). Q commandée par le robinet 6 dont la cuvette R était un tube gradué de 100 cc. divisé en 1/10, avec vase à niveau X et un long manomètre à air libre S. Cette pompe servait à prélever

(6) L. Dunoyer « La Technique du vide ». — Germann et Cardoso, *J. Chim phys.*, 1912, t. 10, p. 306 et 309.

dans les gazomètres à vide les prises d'essai pour analyses. Un robinet capillaire à trois voies en té 7 permettait, soit d'envoyer le gaz prélevé dans les pipettes de Drehschmidt par le capillaire et le robinet à 3 voies 8, soit de le renvoyer à la canalisation générale. Une amorce munie d'un robinet d'arrêt 9 conduisant à la pompe à huile de Gaiffe-Pilon, modèle AI dont nous nous sommes toujours servi, au cours de nos expériences pour faire le vide dans notre appareillage.

L'appareillage ainsi décrit s'est montré excessivement souple et commode, et se prête à toutes les combinaisons.

La manipulation se faisait comme suit :

Le gazomètre de départ étant rempli de méthane pur, on rinçait plusieurs fois l'appareillage avec le méthane, par vide et remplissage alternés; puis on commençait à chauffer le four tandis qu'on faisait le bon vide dans tout l'appareillage jusqu'au robinet de réglage 3 ou 4 suivant qu'on voulait travailler dans le vide ou à la pression normale. Le bon vide obtenu, on vérifiait l'étanchéité parfaite de l'appareillage en fermant le robinet 9. Les gazomètres à vide étaient alors mis hors circuit à l'aide de leur robinet respectif. On réglait soigneusement le chauffage du four pour avoir et maintenir une température parfaitement constante, puis on immergeait les ampoules B et G dans le mélange neige-carbonique-alcool méthylique et les ampoules O et P dans l'air liquide, leurs robinets étant disposés pour le faire traverser par le gaz pyrogéné avant qu'il se rende aux gazomètres.

On branchait alors un des gazomètres à vide sur la canalisation générale et ouvrant les robinets on réglait le débit de méthane voulu par la manœuvre du robinet approprié 3 ou 4 suivant qu'on voulait pyrogéner dans le vide ou à la pression atmosphérique, en s'aidant comme indicateur de l'anémomètre. Dès ce réglage obtenu, et il suffisait de quelques instants pour ce faire, on commençait l'essai proprement dit en déclanchant le compteur à seconde, tandis qu'on fermait ce premier gazomètre et ouvrait l'autre. On notait simultanément le volume et la pression du méthane dans le gazomètre du départ et la pression atmosphérique du moment. La pyrogénation se poursuivait d'elle-même on se bornait à maintenir le débit du gaz bien constant, à noter à intervalles égaux, simultanément l'heure, la pression avant et après le four, la pression dans le gazomètre récepteur (on la marquait directement sur le tube du manomètre par des traits successifs de crayon gras), la pression et le volume du méthane dans le gazomètre de départ. On arrêtait l'expérience toujours avant que les pressions extrêmes au départ et à la fin dans le gazomètre récepteur ne s'écartent par trop de la pression moyenne à laquelle on voulait pratiquer la pyrogénation.

Pour arrêter l'expérience, il suffisait de fermer les robinets 4 et 5. On retirait alors l'air liquide d'autour les ampoules O et P et on chassait ainsi la totalité du gaz pyrogéné dans le gazomètre récepteur employé : par lecture de la pression finale et calcul, on avait ainsi très exactemeut le volume du gaz pyrogéné dans son état final, compte tenu du volume de l'appareillage de condensation et

ses canalisations, volume déterminé une fois pour toutes en se servant des gazomètres à vide.

En cas de pyrogénations réalisées dans le vide en fin d'expérience, on traçait le graphique de la pression dans le gazomètre récepteur en fonction du temps; on devait avoir évidemment une droite ou une courbe très faiblement accusée, très régulières, s'il n'y avait pas eu d'à-coups dans le débit, par intégration graphique on pouvait avoir la *pression moyenne* à laquelle l'expérience avait été conduite.

Les expériences à très grande vitesse de passage qui terminent la série ont été faites en faisant usage de tubes de diamètres très étroits et en travaillant dans un vide assez bon. Il était dès lors impossible d'opérer avec les gazomètres à vide. Après vérification de l'équivalence des résultats des deux méthodes faite en conduisant deux essais à même température, pression et vitesse de passage de l'une et l'autre manière dans la zone où les deux peuvent être employées à volonté, nous nous sommes arrêtés à les effectuer en mettant hors circuit les gazomètres à vide et les ampoules de condensation, et tirant simplement avec la pompe à huile pendant toute la durée de l'expérience, le réglage du vide se faisait alors à l'aide du robinet 9, un petit manomètre tronqué soudé un peu en dessous de celui-ci permettait de mesurer constamment la pression dans l'appareillage et d'effectuer commodément ce réglage. Pendant toute la durée de l'essai on pompait très régulièrement des prises de gaz à l'aide de la pompe de Toepler, lesquelles étaient au fur et à mesure chassées dans des pipettes de Drehschmidt et analysées, on avait ainsi la composition moyenne du gaz pyrogéné passant dans l'appareillage. Bien entendu ici, le volume du gaz n'était pas déterminé expérimentalement.

Méthode d'analyse.

Toutes nos analyses de gaz ont été effectuées par la méthode exacte de Hempel-Drehschmidt avec l'appareillage décrit par ces auteurs, sauf en ce qui concerne les dosages de l'acétylène et de l'éthylène pour lesquels nous avons modifié la méthode classique, après avoir constaté par de nombreux essais que celle-ci ne conduisait jamais à des résultats concordants.

L'appareillage était celui décrit par ces auteurs et dont une très bonne figuration existe dans l'excellent « Traité de Chimie analytique » de Treadwell la manipulation y est également très bien décrite, telle que nous l'avons tonjours pratiquée.

Dans chacun de nos gaz, nous avons dosé successivement et dans l'ordre : CO^2, O^2, C^2H^2, C^2H^4, CO, CH^4 et H^2; N^2 est dosé par reste.

A dire vrai, au-dessous de 1200° C nous avons toujours constaté qu'il se formait au cours de la pyrogénation de très faibles quantités d'hydrocarbures plus condensés que C^2H^2 ou C^2H^4, tels que pétroles et naphtalines; mais nous les arrêtions complètement par condensation dans le mélange neige-carbonique-alcool méthylique; de telle sorte que le gaz final en était parfaitement exempt.

Nous avions pu penser pendant un moment que nos gaz pouvaient contenir encore des quantités appréciables d'homologues supérieurs saturés ou non saturés, tels que éthane, propane, propylène, etc... Quelques analyses par condensation fractionnée, plus complètes que nos analyses courantes nous ont rapidement démontré qu'il n'en était rien, ou alors, que ceux-ci ne s'y trouvaient qu'en quantités négligeables.

Nos analyses étaient donc effectuées comme suit :

Dosage du CO^2. — Absorption dans la pipette de Dreshschmidt par la solution à 33,5 0/0 (en poids) de potasse caustique pure *à la chaux*.

Dosage du O^2. — Absorption dans la pipette de Drehschmidt par un mélange fait extemporanément et dans la pipette même de 1 volume de solution à 33 0/0 d'acide pyrogallique bisublimé avec 5 volumes de solution à 60 0/0 de potasse caustique pure *à la chaux* (7).

Dosage du C^2H^2. — Absorption dans la pipette de Drehschmidt par la solution alcaline d'iodo-mercurate de potassium indiquées par Lebeau et Damiens (8). Ce réactif tout à fait spécifique pour l'acétylène était préparé en dissolvant 30 gr. d'iodure de potassium et 25 gr. d'iodure mercurique purs dans 100 gr. d'eau distillée. Pour l'emploi, on mélangeait extemporanément et dans la pipette même 1 volume de ce réactif avec 1 volume de solution à 33,5 0/0 de potasse caustique pure, *à la chaux*. Pour les gaz contenant moins de 50 0/0 de C^2H^2, on utilisait 3 cc. de réactif et 3 cc. de potasse; pour les gaz d'une concentration égale ou supérieure à 50 0/0, on doublait ces quantités.

L'absorption est complète après une agitation régulière et continuelle de 1/4 d'heure.

L'acétylène produit avec ce réactif un précipité blanc grisâtre très caractéristique et immédiat qui ne gêne nullement la manipulation sur mercure. Le réactif agit également sur le mercure et forme un composé verdâtre qui ne souille que quelque peu la surface. On peut très facilement et parfaitement nettoyer la pipette et la surface mercurielle, après usage, à l'aide de la solution à 33,5 0/0 de potasse caustique.

Dosage du C^2H^4. — Absorption dans la pipette de Drehschmidt par l'acide sulfurique activé indiqué par H. Tropsch et E. Dittrich (9). Le réactif est constitué par 0,125 cc. d'acide sulfurique saturé de sulfate de nickel.

1^{cc},875 d'acide sulfurique contenant 0,60 0/0 de sulfate d'argent.

L'absorption par cet acide activé très lente il faut, suivant la température ambiante du laboratoire, 1/2 à 3/4 d'heure d'agitation régulière et continuelle pour qu'elle soit totale, c'est-à-dire pour que deux lectures successives donnent un chiffre identique. Mais le

(7) R. Zsigmondy et G. Jander : Kurzer Leitfaden der technischen gasanalyse.

(8) P. Lebeau et A. Damiens, *Annales de chimie*, 1920 (9), t. 8, p. 240

(9) H. Tropsch et E. Dittrich, *Brennstoff-Chemie*, 1925, t. 6, n° 11, p. 171.

réactif est bien spécifique pour l'éthylène et donne des concordances excellentes.

La manipulation est ici un tant soit peu compliquée par le fait qu'il faut éviter de faire rentrer du réactif dans la burette en y renvoyant le gaz et qu'on ne peut cependant pas rincer le capillaire à l'eau distillée selon le mode habituel, en faisant couler l'eau dans la pipette. On tourne la difficulté en aspirant de l'eau distillée par le robinet à trois voies jusqu'à arriver un peu avant la boule de la pipette, puis rejetant cette eau en revenant par pression jusque un peu avant le boisseau du robinet et répétant cette opération 3 ou 4 fois. Ce lavage du capillaire est un peu délicat au début, mais très rapide entre des mains exercées. Pour le nettoyage ultérieur de la pipette, on utilise uniquement l'acide sulfurique pur à 66° Bé.

Dosage du CO. — Absorption dans la pipette double de Hempel, par la solution cupro-ammoniaque, suivant la méthode classique.

Dosage du H^2 et du CH^4. — Ces deux dosages étaient effectués par combustion dans le tube de platine de Drehschmidt-Winckler (10), selon la méthode classique. Pour ces combustions, nous faisions usage d'un mélange d'oxygène et d'azote contenant environ 14 0/0 d'azote. Tout au début nous utilisions pour conserver ce mélange gazeux un gazomètre à eau ordinaire, du commerce. Mais son étanchéité très relative et aussi les effets de diffusion des gaz dans l'eau faisait que la composition du mélange variait assez rapidement et nous obligeait à y faire le dosage de l'oxygène chaque jour.

Nous avons alors imaginé d'employer pour le conserver un gazomètre tout à fait analogue aux gazomètres à vide utilisés comme récepteur dans notre appareillage de pyrogénation.

Le montage ici en était un peu modifié en vue du but auquel nous voulions l'affecter, la figure ci-contre (*fig.* 3) est suffisamment explicite pour dispenser de toute description.

La petite pompe à mercure : A, sommaire que nous lui avons adjoint permet de prélever commodément les prises nécessaires. Le gazomètre bien évacué à la pompe à vide, au départ, était rempli du mélange gazeux voulu au moyen des bombes d'oxygène et d'azote industrielles et chargé à 1 atmosphère environ de pression.

Nous disposions ainsi d'un mélange gazeux en quantité suffisante pour effectuer une cinquantaine de combustions sans recharge, et de composition parfaitement constante pendant plusieurs mois au besoin, ainsi que nous avons pu le vérifier maintes fois. Ce dispositif s'est encore avéré ici très efficace et commode.

En vue de nous rendre compte très rapidement de la pureté de notre méthane purifié de départ sans recourir aux longues analyses complètes, et partant de ce que celles-ci nous avaient montré que nous n'y pouvions trouver que de faibles quantités de gaz non condensables dans l'air liquide : H^2, O^2 et N^2 nous avons eu recours à un dispositif basé sur la mesure de la tension de vapeur de ces gaz dans le méthane liquéfié. Nous avons pu également étendre

(10) Winckler-Brunck, *Lehrbuch der technischen Gasanalyse*, 5e édition, p. 191.

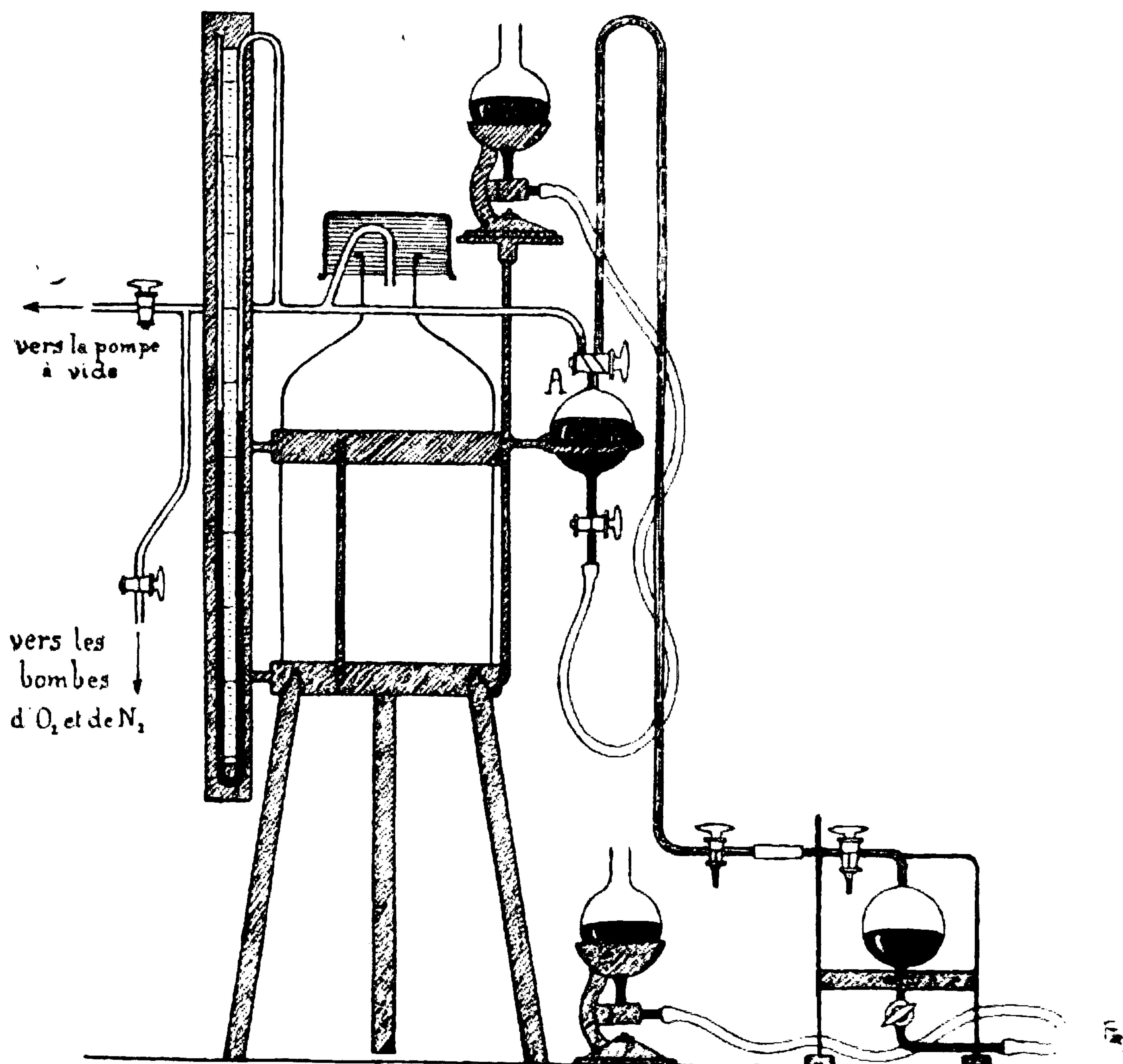


FIG. 3

cette méthode au dosage de l'hydrogène dans nos gaz pyrogénés quand ceux-ci n'en contenaient qu'un faible pourcentage : nos gaz pyrogénés ne contiennent en effet que de l'hydrogène qui ne soit pas condensable à la température de l'air liquide. (Il y a, bien entendu, des traces absolument négligeables de O^2, CO et N^2.)

La présence dans le méthane de gaz non condensables à la température de l'air liquide, tels que CO, N^2, H^2 et O^2 se traduit pratiquement, toutes autres conditions étant égales, par une augmentation de sa tension de vapeur, et cette augmentation est fonction de la quantité de gaz non condensable qu'il contient. Il est facile de mesurer cette augmentation par comparaison avec la tension du méthane pur et d'en déduire par calcul la quantité de gaz non condensable présente dans le gaz à examiner.

Pour déterminer cette différence de tension de vapeur avec la plus grande exactitude possible, tout en conservant une manipulation simple et rapide, nous avons établi l'appareil figuré ci-contre (*fig. 4*).

Il est essentiellement constitué par 2 thermomètres à gaz, A et B, disposés le plus symétriquement possible, afin d'éviter de l'un à l'autre des différences notables de température ambiante. Les deux

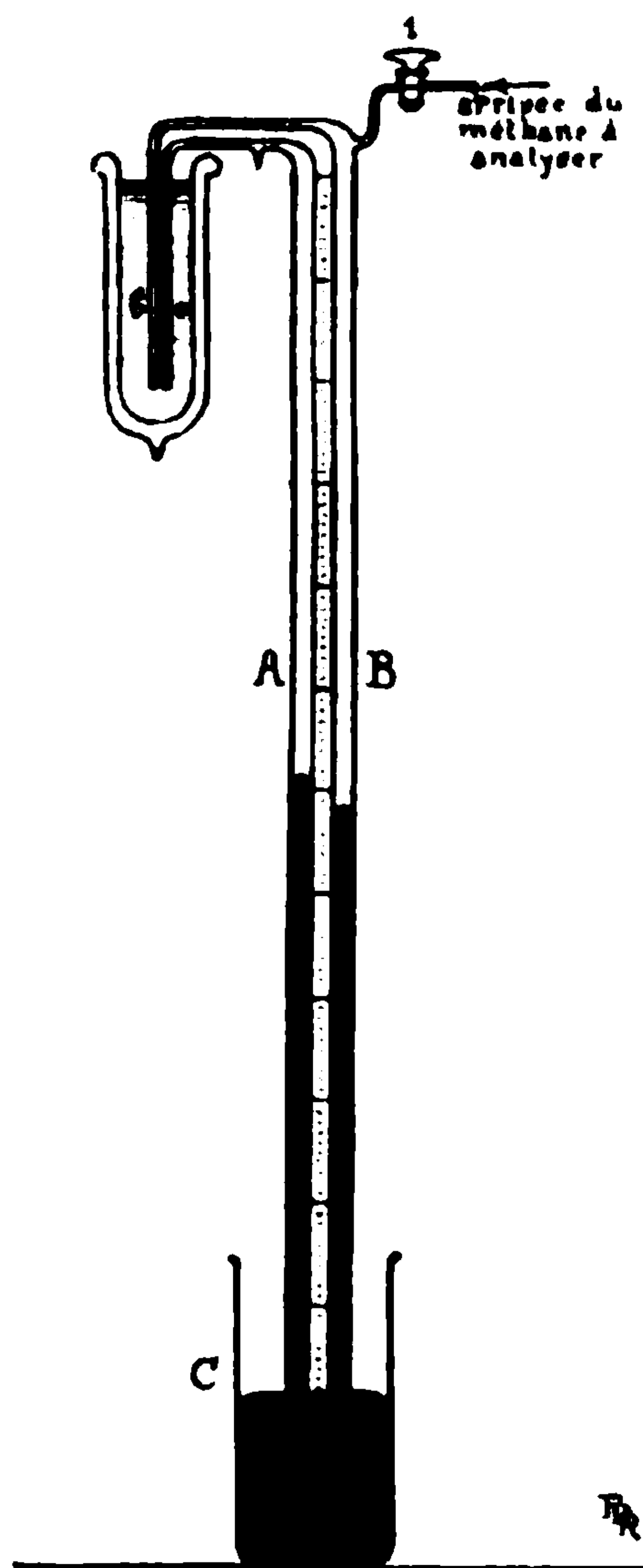


FIG 4

tubes barométriques destinés à la mesure des pressions A et B avaient été choisis de large diamètre : 15 mm. intérieur, afin de n'avoir pas à tenir compte de la correction capillaire du mercure; leur hauteur totale jusqu'à la courbe du haut était de 110 cm. Ils étaient prolongés par des tubes minces a' et b' de diamètre : 6 mm. intérieur fermés à leur extrémité terminale de manière à faire deux petites ampoules où l'on condense le méthane à l'aide d'air liquide contenu dans un Dewar. Pour en assurer le mieux possible l'égalité de température, elles étaient étroitement accolées l'une à l'autre et serrées dans une gaine en cuivre rouge. Le thermomètre à gaz A était une fois pour toutes rempli de méthane très pur, obtenu par de nombreuses distillations fractionnées de notre méthane déjà chimiquement purifié. Ce remplissage s'effectuait avec toutes les précautions désirables en y faisant plusieurs fois alternativement le bon vide, puis la rentrée de méthane pur après quoi l'ampoule était scellée au chalumeau.

Le thermomètre à gaz B était destiné à être rempli du gaz à examiner. Ceci s'effectuait à l'aide du robinet capillaire 1 par lequel on pouvait également faire alternativement le vide et le remplissage avec le gaz à analyser de façon à le rincer plusieurs fois avant de le remplir définitivement pour la mesure.

Ces deux tubes mesureurs A et B étaient plongés tous deux dans une même cuve à mercure C assez profonde, et disposée de façon à pouvoir la lever et la baisser brusquement de façon à provoquer des oscillations rapides dans les colonnes mercurielles des baro-

mètres, ceci pour agiter les gaz contenus dans les chambres barométriques les brasser et en hâter la mise en équilibre de température et de pression.

Une échelle métrique divisée en 1/2 mm. était collée contre les deux tubes barométriques et permettait d'y lire les dénivellations c'est-à-dire les pressions et aussi, le volume du thermomètre à gaz ayant été calibré préalablement sur toute sa longueur (par pesées de mercure), d'avoir par la même lecture les volumes des gaz y contenus.

Dès lors la manipulation pour une analyse était très simple.

On remplissait le thermomètre à gaz B avec le gaz à analyser jusqu'à une division quelconque; on lisait alors sur l'échelle son volume et sa pression, à la température ambiante en tenant compte bien entendu, de la pression barométrique du moment et on calculait ce volume à 0° C. et 760 mm. soit : V.

Puis on immergeait les deux petites ampoules *a* et *b* dans un bain d'air liquide frais. On voyait alors les deux ménisques de mercure monter très rapidement dans les tubes barométriques. Dans celui où se trouvait le méthane pur, l'équilibre se faisait presque immédiatement; au contraire, dans celui où se trouvaient les gaz à analyser, l'équilibre se faisait beaucoup plus lentement, il fallait attendre 1/4 d'heure à 1/2 heure suivant le pourcentage en gaz non condensables. Pour hâter cet équilibre, on agitait les gaz en haussant et en baissant la cuve à mercure C ainsi qu'il est dit plus haut.

L'équilibre obtenu, on lisait à nouveau sur l'échelle le volume et la pression du gaz à analyser, après condensation du méthane (et des autres gaz condensables : C^2H^4 et C^2H^2 dans le cas de gaz pyrogénés).

Nous avions donc le volume et la pression du gaz à analyser. cette dernière n'étant pas autre chose que la différence entre les deux ménisques dans les deux tubes barométriques. Ici il faut apporter une correction pour tenir compte de la différence de température entre le gaz contenu dans le tube barométrique et celui contenu dans la petite ampoule refroidie à l'air liquide. Cette correction a été établie pratiquement une fois pour toutes en remplissant le thermomètre B avec de l'hydrogène pur et mesurant la contraction provoquée par immersion de l'ampoule *b* dans l'air liquide. On calcule une fois pour toutes à l'aide de ces données la température à laquelle se trouve le gaz contenu dans la petite ampoule *b* plongée dans l'air liquide. Puis le volume de celle-ci étant constant, on peut calculer le volume constant des gaz qu'elle contient à cette température et le réduire à 0° C. et 760 mm. Dès lors, pour avoir le volume du gaz à analyser après condensation. il suffit d'ajouter à cette constante le volume calculé à 0° C. et 760 mm. du gaz qui reste dans le tube barométrique à la température ambiante soit V' cette somme.

Le rapport $\frac{V'}{V}$ est le pourcentage de gaz non condensables contenu dans le gaz à analyser.

Bien entendu, pour avoir des mesures aussi exactes que possible,

on s'arrangeait de façon à plonger la petite ampoule dans l'air liquide, toujours à la même hauteur.

Quelques exemples ci-dessous indiqués montrent le degré d'exactitude de la méthode :

Hydrogène dosé par tension	Hydrogène dosé par combustion
9,92 0/0	8,98 0/0
36,05	36,68
35,20	34,76

Conclusion et discussion des résultats.

Les essais de laboratoire que nous avons effectués jusqu'à ce jour comprennent une série complète fixant pour chaque température entre 1000° C. et 1500° C. le maximum de transformation possible du méthane en éthylène et acétylène.

Nos expériences effectuées avec le plus grand soin, sur du méthane rigoureusement pur, et avec un contrôle complet et permanent de tous les éléments de la réaction nous ont permis de fixer les points suivants :

1° Au-dessous de 1000° C., quelle que soit la vitesse de passage du gaz, la pyrogénation du méthane ne fournit que des quantités extrêmement faibles d'éthylène, à peine décelables par l'analyse, et pas du tout d'acétylène;

2° A 1000° C. pour des vitesses du passage du gaz convenablement choisies, la pyrogénation du méthane donne un maximum de 2 0/0 environ d'éthylène et 0,5 0/0 environ d'acétylène dans le gaz final; la pyrogénation étant effectuée sous la pression atmosphérique;

3° Pour toutes les températures supérieures à 1000° C. il n'est plus possible de réaliser, tout au moins avec les dispositifs de laboratoire, des vitesses de passage du gaz suffisantes pour obtenir des quantités notables d'éthylène et d'acétylène; à la pression atmosphérique la destruction pyrogénée du méthane en carbone et hydrogène est sensiblement totale; pour l'obtention de bons rendements en éthylène et acétylène l'emploi du vide est de rigueur;

4° A 1200° C. sous une pression d'environ 100 mm. de hauteur de mercure, pour des vitesses de passage du gaz convenablement choisies la pyrogénation du méthane donne un maximum d'environ 4 0/0 d'éthylène et d'environ 2,5 0/0 d'acétylène dans le gaz final. C'est là, disons-le tout de suite, *le maximum d'éthylène que l'on puisse obtenir*, ainsi que nous allons le voir plus loin;

5° A 1300° C., sous une pression d'environ 100 mm. de hauteur de mercure, pour des vitesses de passage de gaz convenablement choisies, la pyrogénation du méthane donne un maximum d'environ 6,62 0/0 d'acétylène et *plus du tout d'éthylène*, ou des traces à peine décelables à l'analyse;

6° A 1400° C., sous une pression d'environ 50 mm. de hauteur de mercure pour des vitesses de passage de gaz convenablement choisies, la pyrogénation du méthane donne un maximum d'environ 10,5 0/0 d'acétylène seulement;

7° A 1500° C., sous une pression d'environ 50 mm. de hauteur de

TABL

N°	Température	Volume du tube	Débit Litre/h.	Durée de chauffage	Pression	Analyse du gaz pyrogéné CH^4	H^2	C^2H^2	C
1	900°	206	170	4 sec.	760	»	»	»	0
2	900	206	110	7 —	760	83,5	13,6	0,7	1
3	900	206	23	34 —	760	»	12,9	»	1
4	900	206	7	75 —	760	84,8	8,9	0,2	1
5	900	206	3	270 —	760	67,5	30,7	0,3	1
6	1000°	28,8	13,5	0,7 sec.	87	»	3,8	»	0
7	1000	206	170	4,4 —	760	86,9	10,7	0,5	1
8	1000	206	150	4,9 —	760	83,4	14,0	0,5	1
9	1000	28,8	13,5	7,5 —	760	62,0	32,0	0,86	2
10	1000	28,8	1,8	7,5 —	100	»	2,4	»	0
11	1000	206	97	7,6 —	760	83,2	14,1	0,6	1
12	1000	206	100	7,8 —	760	»	18,7	»	1
13	1000	206	59,1	12,5 —	760	60,0	36,1	0,5	2
14	1000	30,7	7,9	15,8 —	760	42,1	55,1	»	1
15	1000	206	47,5	15,6 —	760	50,6	46,8	0,5	1
16	1000	206	15	49 —	760	»	62,0	»	1
17	1000	28,8	1,8	58 —	760	34,7	64,0	»	0
18	1200°	28,8	78,5	0,2 sec.	124	»	7,8	»	1
19	1200	28,8	20,2	0,36 —	53	»	6,55	»	0
20	1200	28,8	34,9	0,44 —	113	»	20,0	»	2
21	1200	28,8	13,7	0,8 —	81	»	13,0	»	2
22	1200	28,8	7,3	1,9 —	105	58,5	34,8	2,7	3
23	1200	28,8	7,1	2,0 —	105	»	29,0	2,3	3
24	1300°	5,02	97	0,02 sec.	100	»	»	1,4	1
25	1300	5,02	67	0,05 —	151	64,4	27,4	2,7	1
26	1300	5,02	25	0,078 —	85	83,2	11,2	0,56	1
27	1300	5,02	25	0,08 —	85	»	»	0,5	1
28	1300	5,02	8,3	0,09 —	32	»	»	1,5	1
29	1300	5,02	19,3	0,14 —	118	33,6	58,1	6,0	0
30	1300	5,02	6,55	0,51 —	142	13,8	76,1	6,6	0
31	1400°	5,02	74,0	0,043 sec.	134	17,8	73,6	5,6	0
32	1400	5,02	84,0	0,058 —	206	9,5	82,0	6,95	0
33	1400	5,02	18,2	0,1 —	82	21,7	55,9	11,0	1
34	1400	5,02	7,0	0,1 —	34	29,4	54,9	9,1	2
35	1400	5,02	6,2	0,13 —	34	21,9	63,5	10,6	0
36	1500°	0,38	17,7	0,007 sec.	60	52,7	34,2	6,7	3
37	1500	0,38	6,0	0,013 —	44	21,5	59,4	14,85	1
38	1500	5,02	54,0	0,037 —	85	3,9	75,0	14,25	»
39	1500	1,25	11,0	0,053 —	99	4,75	74,1	16,5	0
40	1500	5,02	9,2	0,09 —	35	2,7	73,8	15,4	0
41	1500	5,02	9,0	0,09 —	35	»	»	13,9	»
42	1500	1,25	2,7	0,12 —	53	2,6	79,1	15,7	»
43	1500	1,25	2,2	0,2 —	73	2,2	80,6	14,4	»
							Pyrogénation av		
44	1500°	5,02	10,5	0,0792 sec.	35	4,52	81,25	5,65	0
45	1500	5,02	8,85	0,0942 —	35	»	»	6,86	»
46	1500	5,02	12,0	0,19 —	55	3,34	80,9	10,26	»
47	1500	5,02	12	0,19 —	55	7,9	64,1	15,21	»
						Pyrogénation en présen			
48	1000°	20,6	57,2	12,85 sec.	760	»	58,9	»	1
49	1000	20,6	94,0	8,0 —	760	»	29,6	»	1
50	1000	35,3	32,6	3,87 —	760	»	33,5	»	2
51	1000	35,3	50,6	2,53 —	760	»	14,6	»	2
52	1000	35,3	73,0	1,63 —	760	»	11,95	»	2

…thane transf. en … indiqué en 0/0		Méthane non décomposé	Analyse du gaz de départ		Observations
…arbon	C^2H^2		CH^4	H^2	
»	»	»			
4,5	5,5	90,0			Peu de vapeur, pas de pétroles.
[illegible],5	3,0	91,5			Très peu de vapeur de naphtaline.
3,0	4,0	93,0			— — —
16,5	3,0	80,5			— — —
3,5	0,5	96,0			Pas de formation d'huiles et goudrons.
3,5	4,0	92,0			Formation de goudrons léger charbonnement.
5,0	4,0	91,0			— — assez abondant.
15,5	7,5	77,0			Faible quantité d'huiles fluorescentes.
»	»	»			Pas de formation d'huiles.
5,0	5,0	90,0			Vapeur de naphtaline et goudron.
8,5	3,5	88,0			— — —
19,0	6,0	75,0			— — et huile.
36,0	5,0	59,0			— de goudrons pas très marqué.
27,0	6,0	67,0			Formation de vapeur de naphtaline et goudron.
43,0	3,5	53,5			— — — —
46,0	2,0	52,0			— de goudrons et vapeur jaune.
2,5	2,5	95,0			Vapeur de naphtaline, goudrons et huile.
2,5	2,0	95,5			— — — —
9,0	4,0	87,0			Faible quantité de vapeur et goudron.
4,5	4,5	91,0			Vapeur de naphtaline et huiles.
12,0	16,0	72,0			— — —
9,0	14,0	77,0			— — —
»	»	»			Charbonnement très peu marqué.
9,0	11,0	80,0			— — —
1,0	4,0	92,0			— — —
»	»	»			Charbonnement faible.
»	»	»			— —
28,5	21,0	50,5			— —
19,0	26,0	25,0			Charbonnement marqué, formations de goudrons.
48,0	20,0	32,0			Charbonnement très prononcé.
5,0	27,0	18,0			— — —
17,5	44,0	38,5			Faible charbonnement.
18,0	36,0	44,0			— —
25,0	38,0	37,0			— —
4,5	26,0	70,5			Charbonnement presque plus apparent.
10,5	52,5	37,0			— — —
33,5	58,5	8,0			— très marqué.
24,5	65,5	10,0			— faible.
28,0	65,8	7,0			— très marqué.
»	»	»			— —
32,0	62,0	6,0			— —
37,0	58,0	5,0			— —
…du méthane dilué.					
»	»	»	43,1	54,4	
»	»	»	43,1	54,4	
[illegible]	»	»	65,9	33,5	
»	»	»	»	»	Méthane contenant 14 0/0 de O^2.
…de chlorure de titane.					
90,0	5,0	5,0			Vapeur de naphtaline et goudron et pétrole.
16,0	5,5	79,5			— — — —
18,5	5,5	76,0			— — — —
6,5	4,5	90,0			— — — —
4,0	4,0	92,0			— — — —

mercure, pour des vitesses de passage du gaz convenablement choisies, la pyrogénation du méthane donne un maximum d'environ 14,5 0/0 d'acétylène seulement.

Nous n'avons pas pu pousser les essais à plus haute température parce qu'il ne nous a pas été possible jusqu'à présent de trouver des tubes d'une matière susceptible d'étanchéité au vide à des températures aussi élevées, et parce qu'aussi nous arrivons à la limite extrême de la puissance de notre pompe à vide de laboratoire.

Le tableau général I donné plus haut comprend tout le détail de nos résultats se rapportant à nos expériences parfaitement réussies. Dans tout notre travail, nous avons toujours négligé les expériences incomplètes ou douteuses.

On voit immédiatement que pour chaque température nous avons pu déterminer qu'il existe un intervalle de durée de chauffage pour lequel le pourcentage d'acétylène obtenu est maximum et que ce maximum croît assez sensiblement avec la température. Nous avons inscrit les limites de ces intervalles et ces pourcentages maximum dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU II.

Température	Durée de chauffage		Pourcentage d'acétylène obtenu
	Limite inférieure	Limite supérieure	
1000° C.	4 sec.	15 sec.	2 0/0
1200° C.	1 —	2 —	6
1300° C.	1/7 —	1/2 —	7
1400° C.	1/20 —	1/7 —	10
1500° C.	1/100 —	1/5 —	15

On voit ainsi que ces limites deviennent très rapidement de plus en plus étroites, au fur et à mesure que s'élève la température. Notre tableau montre également que ces limites correspondent aussi à des pourcentages très différents de méthane dans le gaz pyrogéné, le pourcentage d'acétylène restant sensiblement constant Ainsi, à 1500°C, si on effectue la pyrogénation à la limite inférieure de durée de passage, soit 1/100 de seconde, on obtient un gaz pyrogéné contenant encore, à côté des 15 0/0 d'acétylène, 26 0/0 de méthane non dissocié; au contraire, à la limite supérieure, soit : 1/5 de seconde, le gaz pyrogéné ne contient plus que 3 0/0 de méthane non dissocié, en présence des 15 0/0 d'acétylène formés, soit donc 7 fois moins. Ceci montre clairement que la vitesse de dissociation du méthane croît plus rapidement, avec la température, que celle de l'acétylène. C'est la raison pour laquelle il est possible de transformer par pyrogénation le méthane en acétylène avec des rendements intéressants.

Pour l'éthylène, ce rapport des vitesses de dissociation est beaucoup moins favorable. Par exemple, dans un gaz pyrogéné à 1500°C,

avec une durée de chauffage de 0,00609 secondes, on trouve seulement 3,33 0/0 d'éthylène avec encore 52,9 0/0 de méthane non dissocié, et si la durée de chauffage augmente le pourcentage d'éthylène diminue encore, très rapidement, jusqu'à devenir nul.

Aux températures inférieures à 1500° C, ce rapport reste toujours aussi mauvais, de sorte qu'il est impossible de dépasser ce pourcentage de 2 à 3 0/0 d'éthylène dans le gaz final, partant du méthane pur.

Le fait que ce rapport des vitesses de dissociation en ce qui concerne l'éthylène ne varie guère avec la température est également démontré par le fait que le méthane se transforme dans les meilleures conditions à parties égales en charbon et éthylène. La quantité de méthane qui se transforme en charbon a été calculée d'après l'analyse du gaz pyrogéné. Ceci nous était possible parce que nous utilisions un méthane presque pur. Nous avons constaté en pyrogénant le méthane à des températures allant jusqu'à 1200° une formation d'huile d'un aspect fluorescent et des quantités assez notables de naphtaline qui se font parallèlement à la formation d'éthylène. Les chiffres qui sont indiqués dans la colonne : méthane transformé en charbon ne sont donc, pour les températures inférieures à 1200°, qu'approximativement justes.

Pour nous résumer, nous pouvons dire que par pyrogénation :

1° Au-dessous de 1000° C, il n'y a aucune transformation intéressante du méthane;

2° La transformation du méthane en éthylène passe par un maximum à 1200° C, et ce maximum est de 4 0/0 dans le gaz final;

3° La transformation du méthane en acétylène croît assez rapidement avec la température, et probablement n'a pas atteint son maximum à 1500° C.

En somme, les conditions à réaliser pour obtenir une bonne transformation (*à 1500° C, elle atteint 58 0/0 de la théorie*) du méthane en acétylène sont : une température, une pression et une vitesse de passage convenablement choisies. *La température semble être le facteur le plus important.*

Nos expériences nous portent en effet à croire que la pression dans l'appareil et la vitesse de passage peuvent, tout au moins dans une certaine mesure, être compensées l'une par l'autre. En d'autres termes, jusqu'à un certain point l'abaissement de pression ne ferait en somme qu'accroître la vitesse de passage pour un débit déterminé.

Cependant, il ne nous a pas été possible, jusqu'ici d'en faire la vérification expérimentale, car nous ne pouvions à l'échelle du laboratoire, réaliser à la pression atmosphérique des vitesses de passage du gaz comparables, même de très loin à celles réalisées dans le vide.

Nous avons voulu également rechercher s'il n'était pas possible de modifier ce rapport des vitesses de dissociation, du méthane et des hydrocarbures non saturés qui en prennent naissance par pyrogénation, en faisant intervenir des catalyseurs appropriés.

Nous avons essayé tout d'abord d'effectuer la pyrogénation dans des tubes constitués de matières très diverses : quartz, masse de

Marquardt, nickel pur. Ces matières n'ont aucune action spécifique sur la réaction. Puis nous avons essayé l'influence de HCl comme catalyseur gazeux. Nous avons pour cela fait barboter le méthane destiné à la pyrogénation dans du chlorure de titane de manière à le saturer des vapeurs de ce corps. La tension de vapeur de ce corps est déjà élevée à la température normale et la dissociation est aisée et complète aux températures considérées.

Pour ce faire, un barboteur en U contenant le chlorure de titane et chauffé dans un bain d'eau maintenu à 50°C, était intercalé dans l'appareillage, immédiatement avant les tubes desséchants qui précédaient le four de pyrogénation. Encore une fois, ici, aucune amélioration du rapport des vitesses de dissociation.

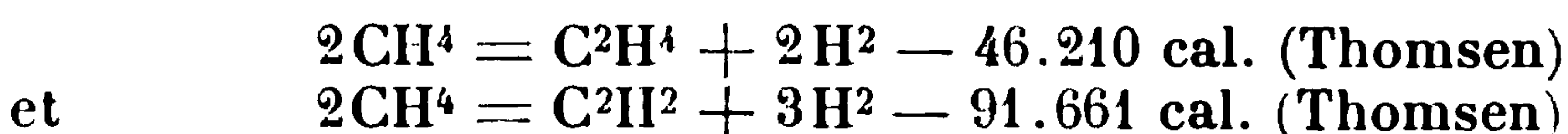
Enfin nous avons essayé de conduire la pyrogénation du méthane dans des tubes de masse K relativement larges, garnis d'un remplissage de petits fragments d'alundum, tels quel ou imprégnés de thorium métallique très finement divisé. Ici il paraît bien y avoir une action catalytique, mais faiblement marquée et même indécise. Dans le cas du remplissage avec des grains imprégnés de thorium il semble y avoir un charbonnement plus intense, l'action de ce corps serait plutôt destructive. Dans le cas de remplissage avec les grains d'alundum tel quel, il semble bien que le même effet de pyrogénation puisse être obtenu avec des durées de chauffage moindre qu'avec des tubes non garnis de grains. Cependant cette influence paraît dûe plutôt à l'action de la surface beaucoup plus grande pour un même volume qu'à une action spécifique de l'alundum.

Enfin, nous avons voulu nous rendre compte de l'influence sur la pyrogénation de la présence dans le méthane de gaz étrangers pouvant normalement exister dans un méthane industriel, soit comme diluant inerte tel d'hydrogène, soit comme diluant actif tel l'oxygène. L'expérience montre que dans l'un comme dans l'autre cas ces gaz n'influent nullement sur le rendement en acétylène calculé sur le méthane existant au départ : l'hydrogène, même à haute concentration n'agit que comme diluant inerte, l'oxygène brûle tout simplement une partie correspondante du méthane initial, tandis que la pyrogénation se poursuit normalement sur le méthane restant.

Enfin il nous a paru intéressant de confronter nos résultats expérimentaux avec les données que la thermodynamique peut nous fournir pour ces réactions. Les travaux de M. Matignon (11) ont indiqué qu'il était possible dans une certaine mesure de prévoir la possibilité ou l'impossibililé d'une réaction. Ce mode de calcul appliqué à nos réactions de pyrogénation donne les résultats suivants :

Calcul des équilibres méthane-éthylène et méthane-acétylène.

Les réactions sont :



$$2CH^4 = C^2H^4 + 2H^2 — 46.210 \text{ cal. (Thomsen)}$$

et $$2CH^4 = C^2H^2 + 3H^2 — 91.661 \text{ cal. (Thomsen)}$$

(11) Cinquième Congrès de Chimie industrielle (4-11 octobre 1925).

Nous utilisons la formule générale de Nernst :

$$\text{Log Kp} = -\frac{Q'}{4,571\ T} + \Sigma\nu.\ 1,75 \log T + \Sigma\nu C$$

où nous avons pour l'éthylène :

$$Q' = -46.210 \text{ (Thomsen)}$$
$$\Sigma\nu = 2 + 1 - 2 = 1$$
$$\Sigma\nu C = 3 + 2\ x 1,6 - 2\ x 2,5 = 1,8$$

(Les constantes chimiques Co : $C^2H^4 = 3 C^2H^2$: $H^2 = 1,6$: $CH^4 = 2,5$ sont les valeurs données par Nérnst (12).

Le tableau suivant donne les valeurs calculées pour cette formule :

t	T	$\frac{-Q'}{4,571\ T}$	$\Sigma\nu$ 1,75 log T	$\Sigma\nu C$	$\Sigma\nu$ 1,75 log T $+ \Sigma\nu C$	Log Kp	Kp
770°C	1050°	— 9,64	+ 5,33	+ 1,6	+ 6,93	— 2,71	
900°C	1173	— 8,61	+ 5,37	»	+ 6,97	— 1,64	
1000°C	1273	— 7,92	+ 5,44	»	+ 7,04	— 0,88	0,1319
1100°C	1373	— 7,35	+ 5,49	»	+ 7,09	— 0,26	0,5496
1200°C	1473	— 6,84	+ 5,55	»	+ 7,15	— 0,31	2,042
1300°C	1573	— 6,41	+ 5,60	»	+ 7,2	— 0,79	6,1660
1400°C	1673	— 6,03	+ 5,64	»	+ 7,24	— 1,21	16,2200
1500°C	1773	— 5,69	+ 5,69	»	+ 7,29	— 1,60	39,820
1600°C	1873	— 5,38	+ 5,72	»	+ 7,32	— 1,94	87,100
1700°C	1973	— 5,12	+ 5,77	»	+ 7,37	— 2,25	177,900

Si maintenant nous appelons x le degré de dissociation et p la pression totale du mélange gazeux final, nous avons la relation :

$$Kq = p \frac{x^3}{(2 + x)(1 + x)^2}$$

dont nous tirons les valeurs de p en fonction de x, auquel nous attribuons toutes les valeurs de 0 à 1 pour les différentes températures, et pour l'acétylène.

Pour l'acétylène :

$$Q' = -91.661 \text{ Cal (Thomsen)}$$
$$\Sigma\nu' = 3 + 1 - 2 = 2$$
$$\Sigma\nu C = 3 + 3\ x 1,6 - 2\ x 2,5 = 2,8$$

Les constantes chimiques C : $C^2H^2 = 3$: $H^2 = 1,6$: $CH^4 = 2,5$ sont les valeurs données par Nernst.

(12) Walter Nernst, *Theoretische Chemie*, 10e éd.) p. 796.

Le tableau suivant donne les valeurs calculées pour cette formule.

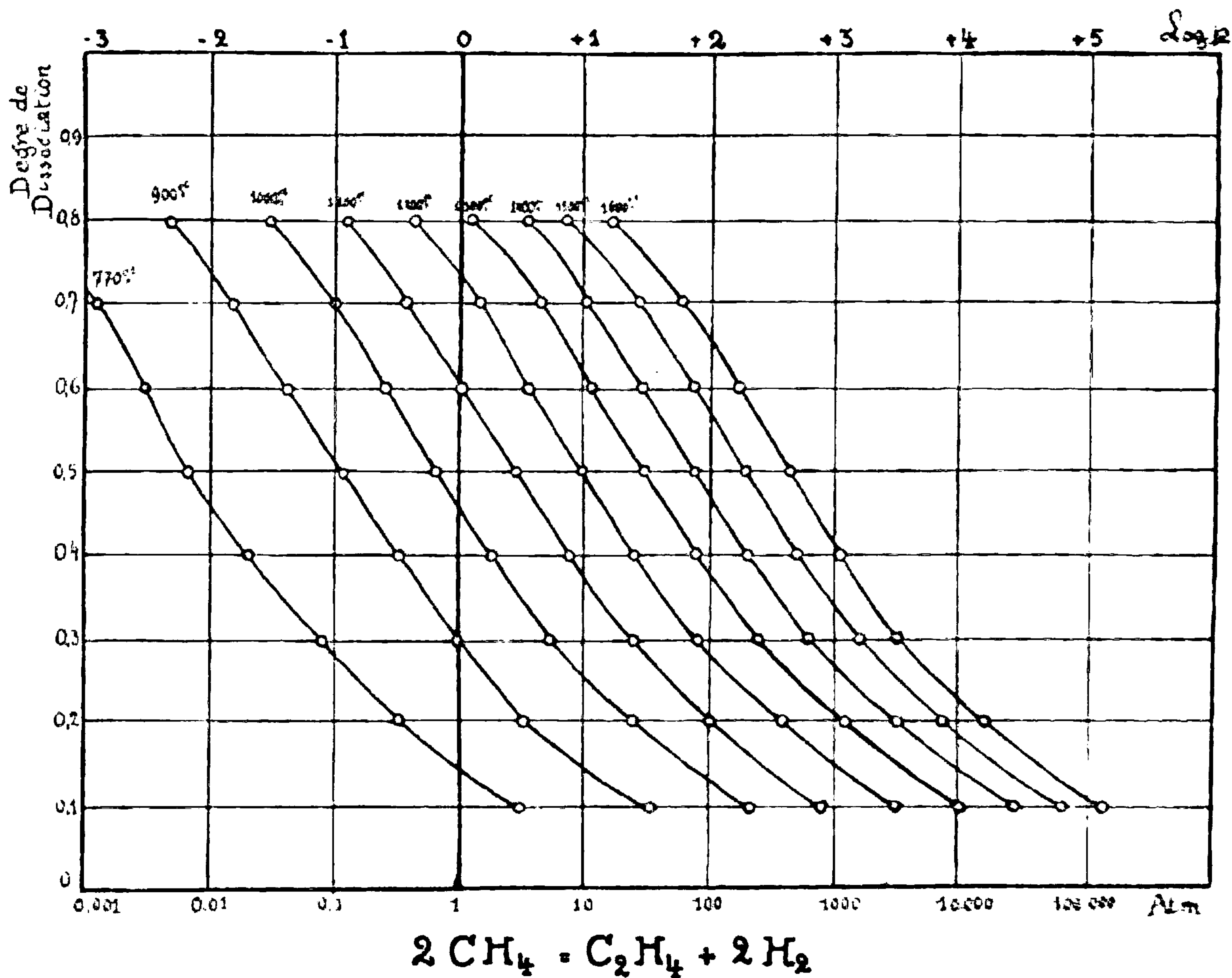
t	T	$\frac{-Q'}{4,571\ T}$	Σν 1,75 log T	ΣνC	Σν C 1,75 log T + ΣνC	Log Kp	Kp
1000°C	1273°	— 15,71	+ 10,86	+ 2,8	+ 13,66	— 2,05	0,0891
1100°C	1373	— 14,61	+ 10,98	»	+ 13,78	— 0,84	0,1659
1200°C	1473	— 13,61	+ 11,09	»	+ 13,89	+ 0,27	1,86
1300°C	1573	— 12,73	+ 11,18	»	+ 13,98	+ 1,22	16,60
1400°C	1673	— 12,00	+ 11,28	»	+ 14,08	+ 2,08	120,5
1500°C	1773	— 11,32	+ 11,36	»	+ 14,16	+ 2,84	691,9
1600°C	1873	— 10,72	+ 11,44	»	+ 14,24	+ 3,57	3716,0
1700°C	1973	— 10,18	+ 11,53	»	+ 14,33	+ 4,15	14120,0

Si maintenant nous appelons x le degré de dissociation et p la pression totale du mélange gazeux final, nous avons la relation :

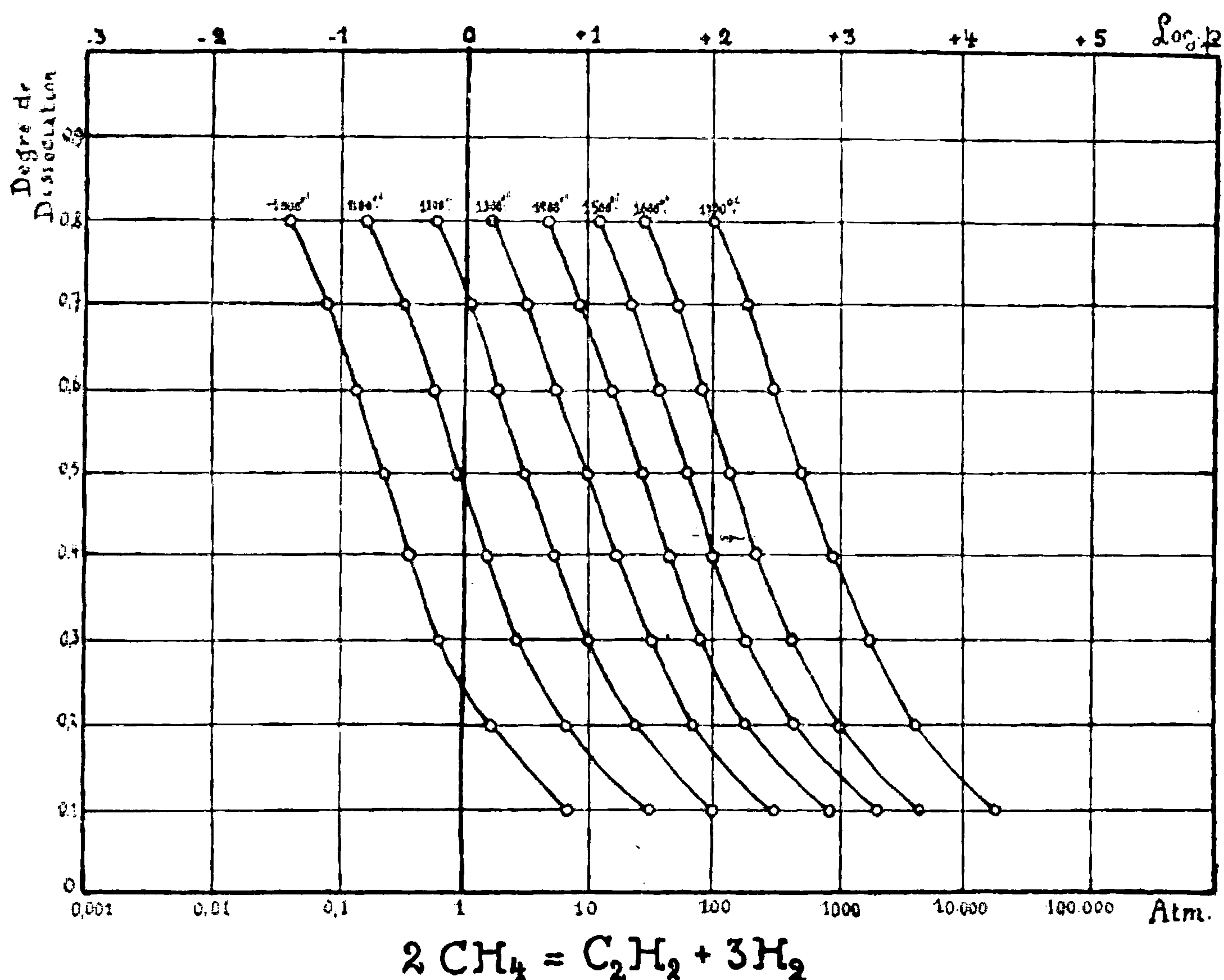
$$\text{Kp} = p^2 \frac{27}{16} - \frac{x^4}{(1+x)^2 (1-x)^2}$$

dont nous tirons les valeurs de p en fonction de x, auquel nous attribuons toutes les valeurs de 0 à 1 pour les différentes températures.

Nous avons porté ces valeurs de x et de log p sur les deux graphiques ci-joints qui résument d'une façon compréhensive tout ce que nous apprend le calcul sur nos réactions.



$2\,CH_4 = C_2H_4 + 2\,H_2$



$2\,CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$

Nous voyons donc que, théoriquement, la dissociation du méthane soit en éthylène, soit en acétylène est déjà très notable à la pression normale et aux différentes températures considérées : déjà à 1000° C il y aurait 45 0/0 de méthane dissocié en éthylène ou 25 0/0 de méthane dissocié en acétylène. Si l'on ne peut avoir de meilleurs rendements en éthylène et acétylène que ceux constatés par l'expérience, c'est uniquement dû à la faible stabilité de ces gaz aux températures considérées. La réaction de destruction l'emporte sur la réaction de formation.

Si maintenant nous combinons ces résultats précédents avec ceux du travail de W. Francis, sur l'énergie libre de quelques hydrocarbures (13), on est frappé du bon accord entre les phénomènes constatés expérimentalement et ceux prévus par la théorie : le graphique donné dans ce travail montre en effet que lorsque la température s'élève, le méthane et l'éthylène voient leur stabilité diminuer et cela plus rapidement pour le méthane que pour l'éthylène, tandis qu'au contraire la stabilité de l'acétylène croît continuellement avec la température.

Dès lors, sachant par ailleurs que la dissociation du méthane croît avec la température selon les indications de nos propres calculs, il est aisé à comprendre que, la vitesse de formation de l'éthylène étant contrebalancée à chaque température par sa vitesse de destruction, on aura avec les températures croissantes un rende-

(13) *Industrial and Enginering Chemistry*, 1928, p. 277.

ment de plus en plus élevé, jusqu'à ce que la vitesse de destruction l'emporte sur celle de formation, d'où existence d'un maximum de rendement. Au contraire pour l'acétylène dont la vitesse de destruction décroît avec l'augmentation de la température, tandis que croît sa vitesse de formation, on obtient avec les températures croissantes un rendement de plus en plus élevé.

A très haute température l'acétylène devient le seul hydrocarbure stable.

Tout ceci est en parfait accord avec nos expériences qui montrent bien le maximum prévu de rendement en éthylène à 1200°C, et l'accroissement continuel du rendement en acétylène aux températures plus élevées jusqu'à 1500°C. où nous ont arrêtés jusqu'à présent les difficultés expérimentales.

En terminant ce travail, il nous reste maintenant l'agréable devoir d'adresser nos meilleurs remerciements à M. S. Wittouck qui n'a rien négligé pour nous permettre d'entreprendre ces recherches et les mener à bonne fin.

N° 82. — Sur l'halogénation de quelques dérivés d'amines aromatiques par le mélange hydracide et eau oxygénée; par A. LEULIER et G. ARNOUX.

(17.5.1930.)

Les recherches exposées ci-dessous ont porté sur les toluidines et la métaxylidine asymétrique. La plupart des corps préparés par nous avaient déjà été obtenus par divers chimistes avec des méthodes variables, aboutissant à des rendements plus ou moins élevés.

Nous les avons identifiés par le point de fusion instantané au bloc de Maquenne, par le dosage de l'halogène par la méthode de Baubigny et Chavanne [1] et par le dosage de l'azote à l'appareil de Parnas et Wagner [2] après minéralisation par la technique de Sisley et David [3]. On minéralise 0gr,50 de substance, on complète à 100 cm^3 et on dose sur 10 cm^3. Les dosages ont donc porté sur 0gr,05 de matière.

Le mode d'obtention de ces dérivés ne diffère pas essentiellement de celui suivi pour les corps antérieurement obtenus par l'un de nous et décrits dans plusieurs mémoires parus dans ce même *Bulletin* [4]. Ceci nous dispense d'insister et nous dirons seulement qu'au lieu d'eau oxygénée médicinale, nous avons systématiquement employé le perhydrol plus ou moins dilué, versé en dernier lieu dans le mélange.

Tout naturellement, nous n'avons pu opérer sur les bases libres, mais bien sur leurs dérivés acétylés ou benzoylés. Avec les amines elles-mêmes, les phénomènes d'oxydation prennent une importance considérable et compliquent la réaction en abaissant les rendements.

Orthotoluidine.

Acétylorthotoluidine.

5-Bromo-acétylorthotoluidine.

Nous avons utilisé les proportions suivantes :

Acétyl-o-toluidine	1 gr.
HBr à 90 0/0	0,5
Eau distillée	4
Perhydrol	0,60

En contact 12 heures. — Au bout de quelques minutes, on voit se former au sein du liquide, une masse jaune orangé. Après lavages et purification, le produit se présentait en aiguilles blanches, fondant après dessiccation à 156-157°, et pesant 1gr,40. Le rendement était de 91,5 0/0. Il était très peu soluble dans l'eau à 20°, 0,40 0/0.

Analyse Br. — I. Subst., 0gr,163; NO^3Ag $n/10$, 7. — Trouvé : 0gr,056; Br 0/0, 34,35. — Calculé pour $C^9H^{10}ONBr$: Br 0/0, 35,08. — II. Subst., 0gr,208; NO^3Ag $n/10$, 9. — Trouvé : 0,072; Br 0/0, 34,61 — Calculé pour $C^9H^{10}ONBr$: Br 0/0, 35,08.

Analyse N. — I. Subst., 0gr,05; SO^4H^2 $n/50$, 10,8; N, 0,003022; N 0/0, 6,06, Calculé pour $C^9H^{10}ONBr$: N 0/0, 6,14. — II. Subst., 0gr,05; SO^4H^2 $n/50$; 10,95; N, 0,003066, N 0/0, 6,13. — Calculé : N 0/0, 6,14. — III. Subst., 0gr,05; SO^4H^2 $n/50$, 10,95; N, 0,003066; N 0/0, 6,13. — Calculé : N 0/0, 6,14.

Ce corps est signalé par Wroblewsky [5] comme fondant à 156-157°. Alt [6] : 156-157°. Niementowski [7] : 156-157°. Mlle Ressi et Ortodocsu [8] : 156-157°. Leulier [4] : 156°.

5-Chloroacétylorthotoluidine.

Acétyl-*o*-toluidine	1 gr.
HCl officinal	9
H^2O distillée	10
Perhydrol	0,8

En contact 24 heures. — Ici, il convient d'ajouter l'HCl après le mélange des autres substances. Après lavages et purification, on obtient un corps en aiguilles, courtes, épaisses et blanches, qui après dessiccation fondait à 138-139° et pesait 0gr,95, soit un rendement de 77,2 0/0. 1000 gr. d'eau en dissolvent 0gr,90.

Analyse Cl. — Subst., 0gr,199; NO^3Ag $n/10$, 9,8; Cl, 0,03479; Cl 0/0, 17,48. — Calculé pour $C^9H^{10}ONCl$: Cl 0/0, 19,40. — II. Subst., 0gr,139; NO^3Ag, $n/10$, 7,4; Cl, 0,02627; Cl 0/0, 18,89. — Calculé : Cl 0/0, 19.40.

Analyse N. — I. Subst., 0gr,0528; SO^4H^2 $n/50$, 13,5; N, 0,00378; N 0/0, 7,15. — Calculé : N 0/0, 7,62. — II. Subst., 0gr,0528 : SO^4H^2 $n/50$, 13,65 N, 0,003822; N 0/0, 7,23. — Calculé : N 0/0, 7,62. — III. Subst., 0gr,0528; SO^4H^2 $n/50$, 14; N, 0,00392; N 0/0, 7.42. — Calculé : N 0/0 7,62.

Claus et Stapelberg [9] ont obtenu ce corps avec un point de fusion de 140°. Chattaway et Orton [10] : 140°. Leulier [4] : 138°.

Benzoylorthotoluidine.

6-Bromobenzoyl-o-toluidine.

Benzoyl-*o*-toluidine	2 gr.
HBr à 90 0/0	3
H^2O distillée	10
Perhydrol	3

En contact 12 heures. — Nous avons obtenu, après lavages et purification 2gr,65 d'un corps fondant à 175-176°. Le rendement était de 97 0/0. Il se présentait en petits cristaux blanc rosé, très peu solubles dans l'eau à 20°, 0,09 0/00.

Analyse Br. — I. Subst., 0gr,322; NO^3Ag *n*/10, 11,1; Br, 0,0888, Br 0/0, 27,57. Calculé pour $C^{14}H^{12}ONBr$: Br 0/0, 27,68. — II. Subst., 0gr,352; NO^3Ag *n*/10, 12,15; Br 0,0972; Br 0/0, 27,61. — Calculé Br 0/0, 27,68.

Analyse N. — I. Subst., 0gr,05; SO^4H^2 *n*/50, 8,7; N, 0,00243; N 0/0, 4,86. — Calculé : N 0/0, 4,84. — II. Subst., 0gr,05 ; SO^4H^2 *n*/50, 8,55; N, 0,00239; N 0/0, 4,79. — Calculé : N 0/0, 4,84. — III. Subst., 0gr,05; SO^4H^2 *n*/50, 8,60; N, 0,00240; N 0/0, 4,80. — Calculé : N 0/0, 4,84.

Ce composé avait déjà été obtenu par Cohen et Miller [11] avec un point de fusion de 176-177°.

La chloruration de la benzoyl-*o*-toluidine ne nous a pas donné de résultats.

MÉTATOLUIDINE.

Acétyl-métatoluidine.

2.6-Dibromo-acétyl-m-toluidine.

Acétyl-*m*-toluidine	5 gr.
HBr à 90 0/0	10
H^2O distillée	50
Perhydrol	7

En contact 12 heures. — Le produit obtenu se présente sous forme d'un corps pâteux. On le purifie par dissolution dans l'acétone. En précipitant par addition d'eau, on obtient 2 corps, dont l'un du poids de 3gr,87 a été identifié avec la 4-5-dibromo-acétyl-*m*-toluidine étudiée ci-après, et l'autre, pesant 1gr,67, a été reconnu semblable à la 2.6-dibromo-acétyl-*m*-toluidine. Il fondait en effet à 117°.

Analyse Br. — I. Subst., 0gr, 2662; NO^3Ag *n*/10, 17,7; Br 0,141, Br 0/0, 53,19. — Calculé pour $C^9H^9ONBr^2$: Br 0/0, 52,11. — II. Subst., 0gr,229 ; NO^3Ag *n*/10, 15; Br 0,12; Br 0/0, 52,4. — Calculé : Br 0/0, 52,11.

Analyse N. — I. Subst., 0gr,05; SO^4H^2 *n*/50, 8,15; N, 0,00228; N 0/0, 4,56. — Calculé : N 0/0, 4,54. — II. Subst., 0gr,05 ; SO^4H^2; *n*/50 8,15 ; N 0,00228 ; N 0/0, 4,56. — Calculé : N 0/0, 4,54. — III. Subst., 0gr,05 ; SO^4H^2 *n*/50, 8,15 ; N, 0,00226; N 0/0, 4,52. — Calculé : N 0/0, 4,54.

Il se présentait en petits cristaux de saveur farineuse ; il est très

peu soluble dans l'eau. Il avait déjà été obtenu par Olivier [12] qui donne le point de fusion 117-118°.

4.5-Dibromo-acétyl-m-toluidine.

Acétyl-*m*-toluidine................	1 gr.
HBr à 90 0/0......................	2
H^2O distillée......................	4
Perhydrol.........................	1,50

En contact 12 heures. — Après purification par l'acétone on obtient un produit pesant 1gr,55, soit un rendement de 72,8 0/0. Il fondait à 161-162°. Il était formé de fines aiguilles blanches, très peu solubles dans l'eau à 20° : 0,02 0/00.

Analyse Br. — I. Subst., 0,343; NO^3Ag *n*/10, 21,5, Br 0,172 ; Br 0/0, 50,14 — Calculé pour $C^9H^9ONBr^2$: Br 0/0, 52,11. — II. Subst., 0,360; NO^3Ag *n*/10, 23,5, Br 0,188; Br 0/0, 52,22.. — Calculé : Br 0/0, 52,11.

Analyse N — I. Sabst., 0gr,05; SO^4H^2 *n*/50, 8,10; N 0,002268; N 0/0, 4,53. — Calculé : N 0/0, 4,54. — II. Subst., 0gr,05 ; SO^4H^2 *n*/50 8,05; N 0,00225 ; N 0/0 4,50. — Calculé : N 0/0, 4,54. — III. Subst., 0gr,05; SO^4H^2 *n*/50, 8,15; N 0,00228; N 0/0, 4,56. — Calculé : N 0/0, 4.54.

Ce corps a été obtenu par Nevile et Winther [13] avec un point de fusion de 162-163°.

Benzoylmétatoluidine.

6-Bromobenzoylmétatoluidine.

Métabenzoyltoluidine..............	1 gr.
HBr à 90 0/0......................	1
H^2O distillée......................	5
Perhydrol.........................	0,8

En contact 12 heures. — Ce mélange donne un corps granuleux, rosé, dur, fondant à 84-85°. Après purification par l'alcool, le point de fusion s'éleva à 97-98°. Il pesait 1gr,35, soit un rendement sensiblement théorique. Il est très peu soluble dans l'eau.

Analyse Br. — I. Subst. 0gr,319; NO^3Ag *n*/10, 11 ; Br 0,088; Br 0/0, 27,58. Calculé pour $CH^3C^6H^3NHCOC^6H^4Br$: Br 0/0, 27,68. — II. Subst. 0gr,2794, NO^3Ag *n*/10, 9,7; Br 0,0776; Br 0/0, 27,77; Calculé : Br 0/0, 27,68.

Analyse N. — I. Subst. 0gr,05 ; SO^4H^2 *n*/50, 8,6 ; N, 0,002408; N 0/0, 4,81. — Calculé : N 0/0, 4,84. — II. Subst., 0,05; SO^4H^2 *n*/50, 8,5; N, 0,00238 ; N 0/0, 4,76. — Calculé : N 0/0, 4,84. — III. Subst., 0gr,05; SO^4H^2 *n*/50, 8,5; N, 0,002408; N 0/0, 4,81. — Calculé : N 0/0, 8,84.

Ce corps ne semble pas signalé dans la littérature chimique. Nous avons dû, pour l'identifier, procéder à la saponification par la potasse alcoolique, 5 heures. La base obtenue a été entraînée par la vapeur d'eau. La bromotoluidine isolée fondait à 76-77°. Un dosage de Br opéré sur ce produit a donné : 41,31 0/0 de Br au lieu de 43,01 de Br théorique.

Cette base monobromée avait déjà été obtenue par Neville et Winther [13] qui donnent 74-75° comme point de fusion.

5.6-Dibromobenzoylmétatoluidine.

Métabenzoyltoiuidine	1 gr.
HBr à 90 0/0	2
H^2O distillée	20
Perhydrol	2

En contact 12 heures. — Ce mélange nous a donné un corps fondant à 105-106°, après purification, et pesant $1^{gr},70$. Le rendement était de 97,70 0/0. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux blancs brillants, peu solubles dans l'eau : $0^{gr},29$ 0/00 à 20°.

Analyse Br. — I. Subst., $0^{gr},324$; NO^3Ag *n*/10, 17,5; Br, 0,140; Br 0/0, 43,20; — Calculé pour $CH^3C^6H^3Br^2NHCOC^6H^5$: Br 0/0, 43,35. — II. Subst., 0,262; NO^3Ag *n*/10, 14,2; Br, 0,1136; Br 0/0, 43,35. — Calculé Br 0/0, 43,35.

Analyse N. — I. Subst., $0^{gr},05$; SO^4H^2 *n*/50, 6,65; N, 0,00136; N 0/0, 3,72 ; Calculé : N 0/0, 3,79. — II. Subst., $0^{gr},05$; SO^4H^2 *n*/50, 6,80; N, 0,00190; N 0/0, 3,80. — Calculé : N 0/0, 3,79. — III. Subst., $0^{gr},05$; SO^4H^2 *n*/50, 6,85; N, 0,00191; N 0/0, 3.32. — Calculé : N 0/0, 3,79.

N'ayant pas trouvé ce corps signalé dans la littérature chimique, nous l'avons saponifié par la potasse alcoolique (8 heures). La 5.6-dibromo-*m*-toluidine obtenue a été entraînée par la vapeur d'eau, elle fondait à 91-91°,5. Un dosage de Br fait sur ce produit, a donné : 60,09 0/0 de Br, au lieu de 60,87 chiffre calculé.

On peut donc la rapprocher de la 5.6-dibromo-*m*-toluidine de Nevile et Winther [13] fondant à 86°,4.

Chloruration.

La méthode ne nous a pas donné de résultats intéressants pour la chloruration de l'amide acétique et de l'amide benzoïque de la métatoluidine. Tous les essais effectués nous ont conduit soit à des produits résineux incristallisables, soit sur de l'amide mise en œuvre, après 12 ou 24 heures de contact.

PARATOLUIDINE.

3-Bromo-acétyl-p-toluidine.

Acétyl-*p*-toluidine	5 gr.
HBr à 90 0/0	10
H^2O distillée	20
Perhydrol	20

En contact 12 heures. — Après purification, nous avons obtenu un corps fondant à 117° et pesant $6^{gr},40$, soit un rendement de 83,5 0/0. Aiguilles blanches, brillantes, assez solubles dans l'eau bouillante et pratiquement insolubles dans l'eau froide.

Analyse Br. — I. Subst., $0^{gr},249$; NO^3Ag *n*/10, 10,9; Br, 0,0872; Br 0/0, 35,02. — Calculé pour $CH^3C^6H^3BrNHCOCH^3$: Br 0/0, 35,08. — II. Subst., $0^{gr},344$; NO^3Ag *n*/10. 15,05; Br, 0,1202; Br 0/0, 35,00. — Calculé : Br 0/0, 35,08.

Analyse N. — I. Subst., $0^{gr},05$; SO^4H^2 *n*/50, 11,05; N, 0,00309; N 0/0, 6,18;

— Calculé N 0/0, 6,14. — II. Subst., $0^{gr},05$; SO^4H^2 $n/50$, 11,15; N, 0,00812; N 0/0, 6,24. — Calculé N 0/0, 6,14. — III. Subst., $0^{gr},05$; SO^4H^2 $n/50$: 11,10; N, 0,00810; N 0/0, 6,20. — Calculé : N 0/0, 6,14.

Ce produit a déjà été préparé par Bamberger, Busdorf et Szolayski [14], ils donnent 116°,5-117°,5 comme point de fusion.

3-Bromo-benzoyl-p-toluidine.

Parabenzoyltoluidine.............	3 gr.
HBr à 90 0/0......................	5
H^2O distillée......................	20
Perhydrol.........................	4

En contact 12 heures. — On obtient un produit pesant $4^{gr},15$ soit un rendement de 100 0/0. Il fondait à 144-145°. Après lavages à l'eau bouillante, le point de fusion s'élève à 147-148°. Le corps pèse alors $3^{gr},60$, soit un rendement de 87,5 0/0. Il se présente en petits cristaux jaunâtres. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de longues aiguilles blanches, groupées en amas. Insolubles dans l'eau froide, et dans l'eau bouillante.

Analyse Br. — I. Subst., 0,2462; NO^3Ag $n/10$, 8,6; Br, 0,068; Br 0/0. 27,94. — Calculé pour $CH^3C^6H^3BrNHCOC^6H^5$: Br 0/0, 27,68. — II. Subst. $0^{gr},272$; NO^3Ag $n/10$, 9,4; Br, 0,0752; Br 0/0, 27,64. — Calculé : Br 0/0, 27.68

Analyse N. — I. Subst., $0^{gr},05$; SO^4H^2 $n/50$, 8,5; N, 0,00238; N 0/0, 4,76. — Calculé : N 0/0, 4,84. — II. Subst., $0^{gr},05$; SO^4H^2 $n/50$, 8,6; N, 0,00240; N 0/0, 4,81. — Calculé : N 0/0, 4,84. — III. Subst., $0^{gr},05$; SO^4H^2 $n/50$, 8,4, N, 0,00235; N 0/0, 4,70. — Calculé : N 0/0, 4,84.

Pinnord [15] avait déjà préparé ce corps, il donne 148°,5 comme point de fusion.

Chloruration.

Nous avons fait de nombreux essais de chloruration de la paracétyl-toluidine. Aucun ne nous a donné des résultats satisfaisants.

Les produits obtenus dans ces préparations renfermaient respectivement 12 0/0, 10,5 0/0, 6,50 0/0 et 12 0/0 de Cl au lieu de 19,40 0/0. Les réactifs ont été laissés en contact 24 et même 36 heures pour certains essais.

MÉTAXYLIDINE ASYMÉTRIQUE.

L'halogénation a été effectuée sur l'acétyl-métaxylidine-asymétrique, que nous avons séparée du mélange des métaxylidines du commerce par cristallisation de l'acétate.

6-Bromo-acétyl-m-xylidine-asymétrique.

Acétyl-*m*-xylidine-asymétrique....	3 gr.
HBr à 90 0/0......................	9
H^2O distillée......................	60
Perhydrol.........................	7

En contact 12 heures. — Le produit a une consistance molle. On le dissout dans l'acétone et après filtration, on le précipite par

addition d'eau. Le précipité recueilli sur un filtre et desséché se présentait en cristaux blancs pesant 3^{gr},90, soit un rendement de 88 0/0. Il fondait à 168-169°. Presqu'insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante.

Analyse Br. — I. Subst., 0^{gr},383; NO^3Ag *n*/10, 15,75; Br, 0,126; Br 0/0, 32,82. — Br théorique pour $(CH^3)^2C^6H^2BrNHCOCH^3$: 35,05 0/0. — II. Subst., 0^{gr},258; NO^3Ag *n*/10, 10,8; Br, 0,0864; Br 0/0, 33,50. — Br théorique : 38,05 0/0.

Analyse N. — I. Subst., 0^{gr},05; SO^4H^2 *n*/50, 10; N, 0,0028; N 0/0, 5,60. — Calculé : N 0/0, 5,78. — II. Subst., 0^{gr},050 ; SO^4H^2 n/50, 10 ; N, 0,0028 ; N 0/0, 5,60. — Calculé : N 0/0, 5,78. — III. Subst., 0^{gr},05; SO^4H^2 *n*/50, 10,05 ; N, 0,00289; N 0/0, 5,62. — Calculé : N 0/0, 5,78.

Ce corps déjà obtenu par Genz [16] avait été identifié par Nœlting Braun et Thesmor [17]. Ils donnent avec Fries [18], le point de fusion de 168-169°.

Pour terminer, nous donnerons la liste des dérivés halogénés obtenus jusqu'à ce jour par la méthode de A. Leulier. En 1923, l'auteur indique :

Le dérivé trichloré de la phloro glucine; la 2-chloro-4-nitraniline ; la 2-chloro-4-nitraméthylaniline ; la 2.6-dichloro-4-nitraméthylaniline ; un dérivé chloré de l'antipyrine; le dérivé tribromé de la phloroglucine ; la 4-bromo-acétanilide ; une dibromo-o-nitraniline ; la 2-bromo-*p*-nitraniline ; la 2.6-dibromo-*p*-nitraniline ; une mono bromo-*p*-nitraméthylaniline ; une dibromo-*p*-nitraméthylaniline ; une monobromo-antipyrine ; une dibromo-antipyrine ; un dérivé di-iodé de l'hexaméthylène tétramine.

En 1924 [4] le même auteur décrit :

La 3-chloro-acétanilide ; la chlorométanitraniline ; la 2.6-dichloro-*p*-nitraniline ; la chloro-dinitraniline ; une chloro-isatine ; la 5-chloro-acétyl-orthotoluidine ; la 3-chloro-5-nitrotoluidine ; une chloro-phénacétine ; la 5-bromo-acétyl-o-toluidine ; la 3-bromo-5-nitro-o-toluidine.

Avec Pinet [4], sont obtenus :

L'acide 5-chloro-orthoxybenzoïque ; l'acide 3.5-dichloro-o-oxybenzoïque ; l'acide-5-bromo-*o*-oxybenzoïque ; l'acide 3.5-dibromo-o-oxybenzoïque ; l'acide trichloro-méta-oxybenzoïque ; l'acide tribromo-*m*-oxybenzoïque ; l'acide 3-chloro-*p*-oxybenzoïque ; l'acide 3-bromo-*p*-oxybenzoïque ; l'acide 3.5-chloro-*p*-oxybenzoïque ; l'acide 3.5-dibromo-*p*-oxybenzoïque.

Avec Dinet [4], sont préparés la même année :

Le trichlorophénol ; le tribromophénol ; le monobromo-β-naphtol ; la 3-bromo-acétyl-α-naphtylamine ; la 1-bromo-acétyl-β-naphtylamine ; la pentabromoquinoléine ; l'acide 3.5-dibromo-*p*-aminobenzoïque ; une monobromo-anesthésine ; une monobromo-scuroforme.

Avec A. Morel et Denoyel [19], sont étudiés en 1929 :

Un bromé de brombydrate d'atropine (dibromé) ; un bromé de bromhydrate de cocaïne (dibromé) ; un bromé de brombydrate de

quinine (tétrabromé); un bromé de bromhydrate de spartéine (tribromé); un bromé de bromhydrate de strychnine (monobromé); deux bromés de bromhydrate de morphine (mono et tétra); un bromé de bromhydrate d'héroïne (monobromé); un bromé de bromhydrate de novocaïne (dibromé).

Avec Dreyfnss [4] en i929 sont identifiés :

Un monobromé de l'acide *p*-aminophénylarsinique; un dibromé de l'acide *p*-aminophénylarsinique; la tribromo-aniline; un monobromé de l'acide *m*-amino-para-oxyphénylarsimique; un monobromé de l'acide *m*-nitro-*p*-aminophénylarsinique.

Et enfin, en 1930, nous ajoutons à cette liste :

La 5-chloro-acétyl-*o*-toluidine; la 5-bromo-acétyl-o-toluldine ; la la 2.6-dibromo-acétyl-*m*-toluidine; la 4.6-dibromo-acétyl-*m*-toluidine; la 3-bromo-acétyl-*p*-toluidine; la 6-bromo-acétyl-*m*-xylidine asymétrique; la 6-bromobenzoyl-*o*-toluidine; la 6-bromobenzoyl-*m*-toluidine; la 5.6-bromobenzoyl-*m*-toluidine; la 3-bromobenzoyl-*p*-toluidine.

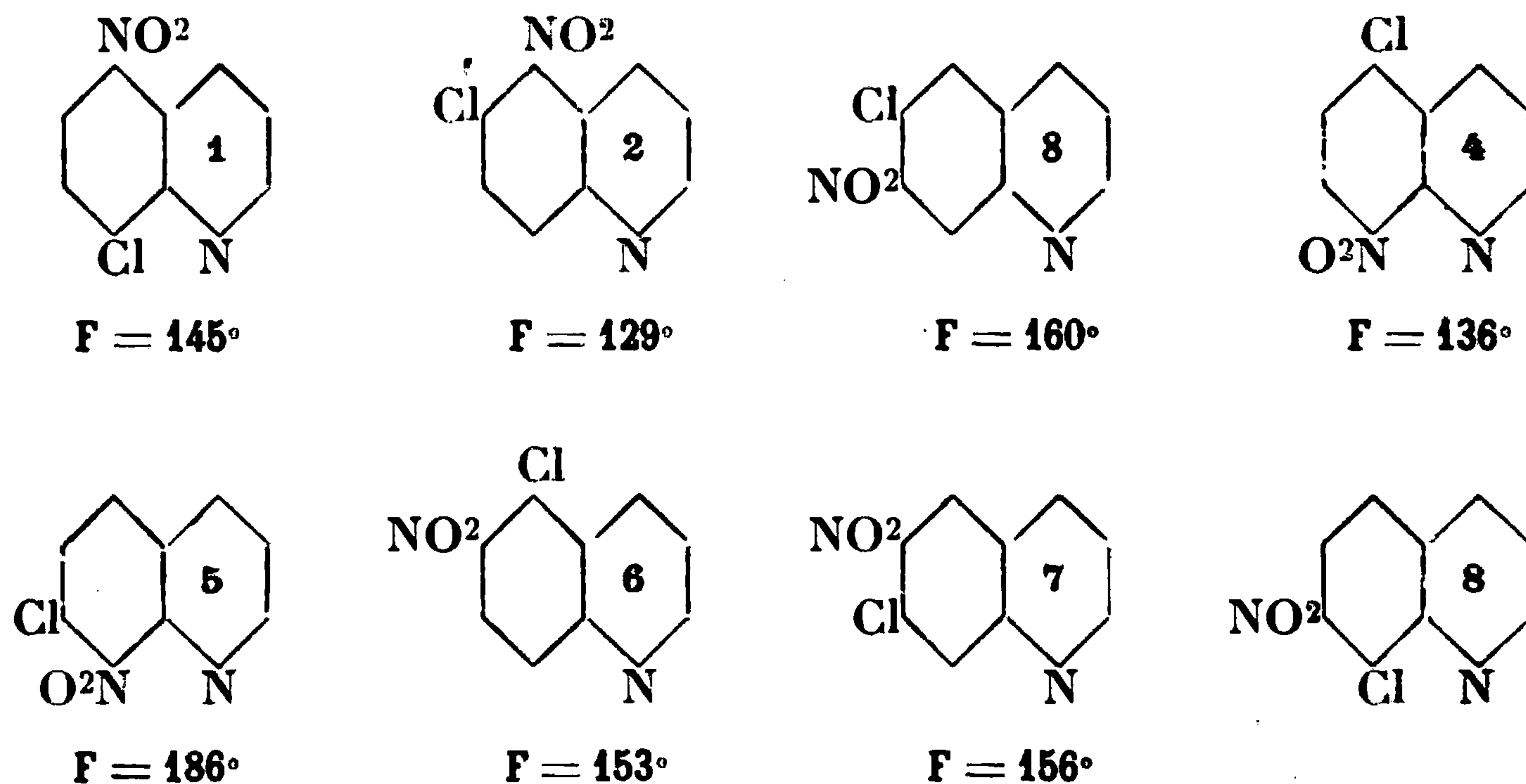
BIBLIOGRAPHIE.

1. BAUBIGNY et CHAVANNE, *Bull. Soc. chim.*, 1904 (I), p. 396; *Bull. Soc. chim.*, 1905 (I), p. 807.
2. DERRIEN et FONTES, *Chimie biologique médicale*, Baillière, 1926.
3. SISLEY et DAVID, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 312.
4. A. LEULIER, *Thèse Lyon*, 1923; *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 1825; *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 29. — A. LEULIER et PINET, *Bull. Soc. chim.* [4], 1927, t. **41**, p. 1362. — A. LEULIER et DINET, *J. Ph. Ch.*, 1927 [8], t. **8**, n° 2, p. 57. — A. LEULIER et DREYFUSS, *C. R.*, Académie des Sciences, 1929, t. **188**, p. 1416.
5. WROBLEWSKI, *Lieb. Ann.*, 1873, t. **168**, p. 153; *Ann. Chem.*, 1878, t. **192**, p. 215.
6. ALT, *Ann. chem.*, 1889, t. **252**, p. 318.
7. NIEMENTOWSKI, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 860.
8. Mlle RESSI et A. ORTODOCSU, *Ann. chem.*, 1921, t. **43**, p. 2081.
9. CLAUS et STAPELBERG, *Ann. Chem.*, 1893, t. **274**, p. 284.
10. CHATAWAY et ORTON, *Chem. Soc.*, 1900, t. **77**, p. 789.
11. COHEN et MILLER, *J. Ch. London*, 1904, t. **85**, p. 1622.
12. OLIVIER, *Rec. Tr. Ch. P. B*,, 1925, t. **44**, p. 1109.
13. NEVILLE et WINTHER, *D. ch. G.*, 1880, t. **13**, p. 962.
14. BAMBERGER, BUSDORF et SZOLAYSKI, *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 913.
15. PINNOW, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 4167.
16. GENZ, *D. ch. G.*, 1869, t. **2**, p. 686; *D. ch. G.*, 1870, t. **3**, p. 225.
17. NOELTING, BRAUN et THESMAR, *D· ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2242.
18. FRIES, *Lieb. Ann.*, 1906, t. **343**, p. 1289.
19. A. MOREL, A. LEULIER et DENOYEL, *Bull. Soc. chim.* (4), 1929, t. **45**, p. 435 et *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 457.

N° 83. — Sur les Bz-nitrochloroquinoléines ortho et para,

par **E. FOURNEAU, M.** et **Mme TRÉFOUEL** et **A. WANCOLLE** (1).

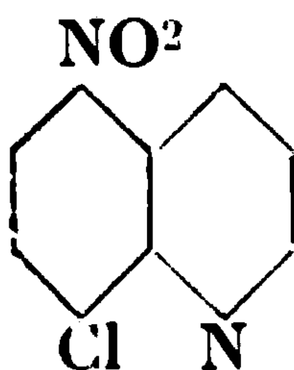
Il y a 8 chloronitroquinoléines possibles si on ne tient compte que de celles possédant les groupements Cl et NO^2 sur le noyau benzénique en position ortho ou para, l'une par rapport à l'autre.



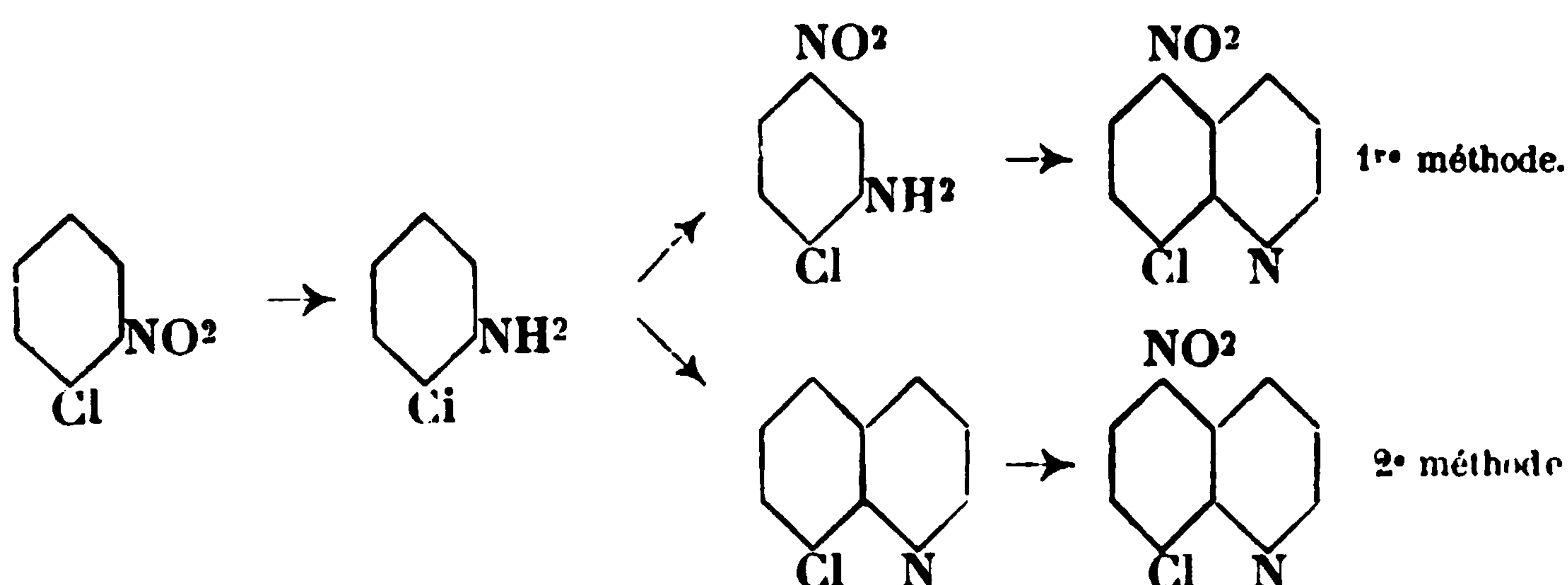
Parmi celles-ci, quatre avaient déjà été obtenues (1, 2, 4, 5) ; les auteurs n'étaient cependant pas d'accord sur l'identité de deux d'entre elles (4 et 5). Nous les avons préparées à notre tour par le procédé décrit par les auteurs, puis en utilisant la méthode de Skraup. Cette méthode d'un usage pourtant si répandu, n'avait pas été utilisée, à notre connaissance, pour obtenir les quinoéines chloronitrées en partant des amino-nitro-chlorobenzènes. C'est également par ce procédé que nous avons obtenu trois des quatre nitro-chloro-quinoléines inconnues (3, 6 et 7) ; nous en donnerons les préparations détalllées et leur identification lorsque ceci sera nécessaire.

I

5-Nitro-8-chloroquinoléine.



(1) De l'Institut d'hygiène de Sao Paolo.



Réduction de l'o-nitrochlorobenzène.

o-Chloronitrobenzène............	160 gr.
Eau..............................	480 cc.
Acide acétique à 20 0/0...........	60 cc.
Fer en poudre.....................	160 gr.

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, verser l'eau, l'acide acétique et le fer en poudre; ajouter le nitré peu à peu; chauffer pendant 8 heures au bain-marie puis à feu nu jusqu'à décoloration du distillat. Entraîner à la vapeur; extraire à l'éther, chasser l'éther et distiller.

Rendement : 96-98 0/0, $Eb_{760} = 208°$, $Eb_{14} = 91°$.

Première méthode.

Nitration de l'o-chloraniline (2).

o-Chloraniline..................	40 gr.
SO^4H^2 conc......................	400

Verser l'o-chloraniline dans l'acide sulfurique, lentement et en agitant. Le sulfate se sépare immédiatement mais se redissout à la faveur de l'échauffement (45° environ).

Refroidir et ajouter aux environs de 0° :

Acide nitrique fumant............	21 gr.
Acide sulfurique conc............	200

L'addition se fait en une heure environ. Verser sur de la glace. Neutraliser partiellement par NH^3 en restant légèrement acide. Le précipité est recristallisé dans l'alcool à 60 0/0 (environ 700 cc.).

Rendement : 42 gr. (77 0/0), F. 119°. Aig. jaunes.

Les eaux-mères additionnées d'un tiers de leur volume d'eau et abandonnées 2 jours à la glacière donnent encore 4 gr. d'un produit fondant à 110°.

(2) Lobry de Bruyn, *R.*, t. 36, p. 136.

Quinoléine de la 2-chloro-5-nitraniline.

Chloronitraniline..................	14 gr.
Acide arsénique..................	11,6
Glycérine.........................	24

Ajouter lentement :

Acide sulfurique..................	22 gr.

Chauffer au bain d'huile à reflux à 130° pendant 6-8 h.
Refroidir. Verser dans 10 fois environ son volume d'eau glacée. La précipitation est immédiate. Faire recristalliser dans l'alcool à 96°.
Rendement : $10^{gr},5$ (63 0/0), F. 145°. Aig. jaunes.

Deuxième méthode (3).

Quinoléine de l'o-chloraniline.

o-Chloraniline..................	52 gr.
Acide arsénique.................	58
Glycérine........................	120

Ajouter peu à peu :

Acide sulfurique.................	110 gr.

Chauffer au bain d'huile avec réfrigérant à reflux à 130° pendant 6-8 heures. Après 1/4 d'heure de chauffage à 130° la réaction devient tumultueuse : sortir le ballon du bain d'huile jusqu'à ce que l'ébullition soit arrêtée; continuer à chauffer ensuite sans autres précautions. Refroidir, verser sur de l'eau, alcaliniser, entraîner à la vapeur et extraire à l'éther. Sécher et chasser l'éther, distiller.
Rendement : 55 0/0, $Eb_{760} = 288°$, $Eb_{20} = 163°$.

Nitration de la 8-chloroquinoléine (4).

Acide nitrique fumant (d. 1, 52)....	75 gr.
Acide sulfurique conc.............	75

Ajouter peu à peu, en maintenant la température au-dessous de 0° :

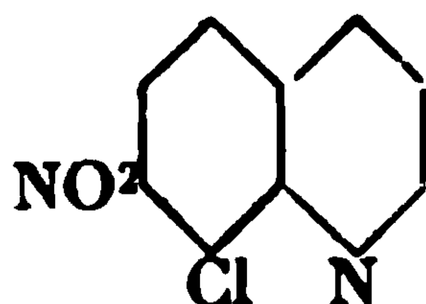
o-Chloroquinoléine................	23 gr.

(3) Nous remercions M. Jean Matti qui a bien voulu se charger de la préparation de la 5-nitro-8-chloroquinoléine par cette seconde méthode.
(4) Claus et Junghauns, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 48, p. 145.

L'addition se fait en 3/4 d'heure environ. Abandonner 4 h. à — 5°. Laisser remonter la température, puis chauffer au bain-marie pendant 2 h. à 50-70°. Verser sur de l'eau glacée ; la précipitation est immédiate. Faire recristalliser dans l'alcool absolu.

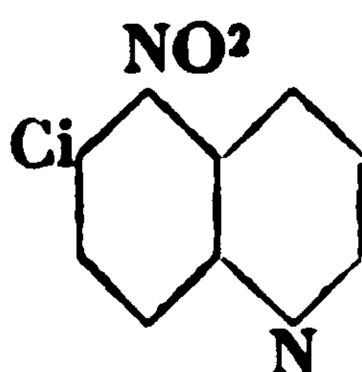
Rendement : 82,5 0/0, F. 144-145°.

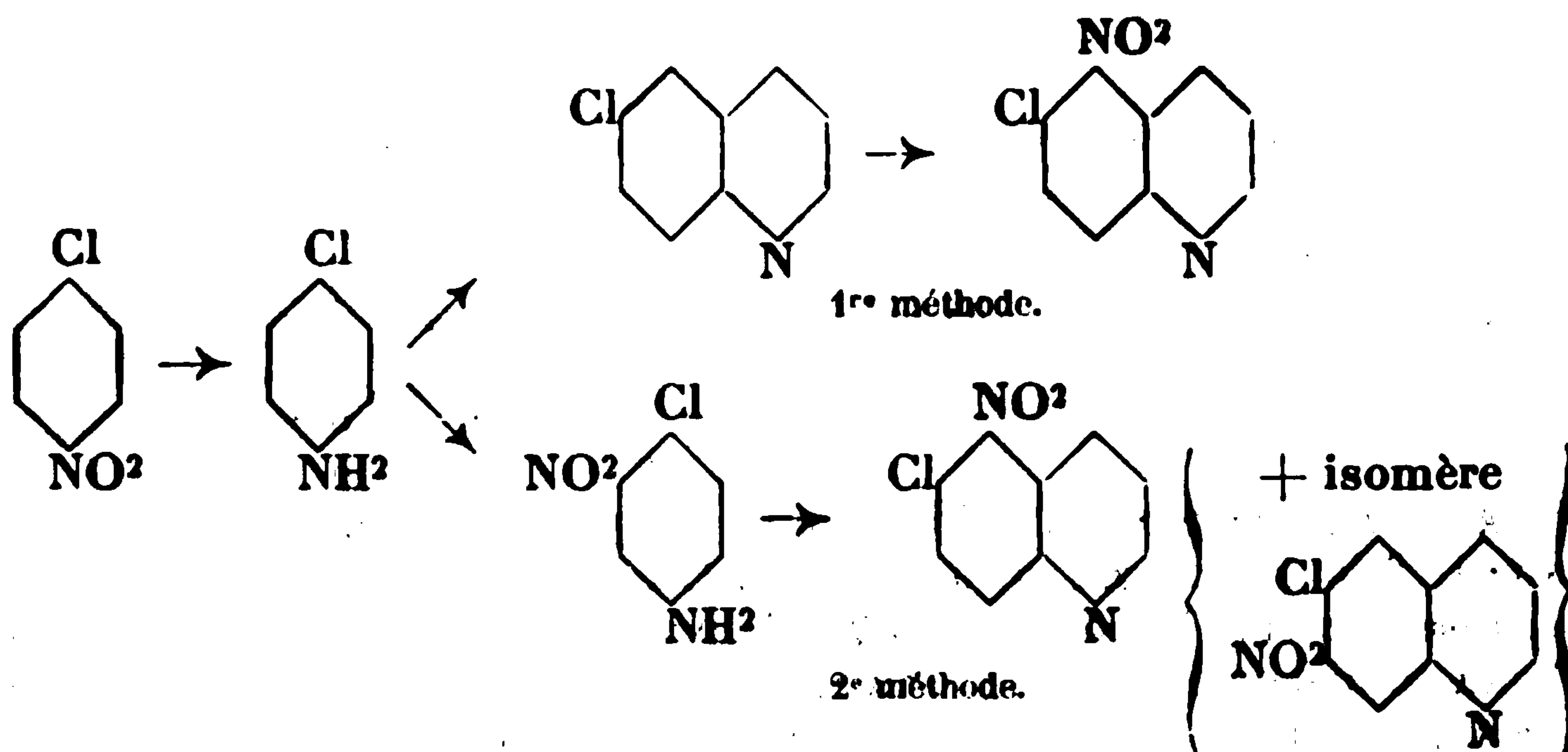
Un échantillon de cette nitrochloroquinoléine mélangé à un échantillon de la nitrochloroquinoléine obtenue à partir de la 1-chloro-4-nitraniline, fond toujours à 145°. Il ne se fait pas trace de l'autre isomère nitré possible :



II

5-Nitro-6-chloroquinoléine.





Réduction du p-chloronitrobenzène.

p-Chloronitrobenzène.............	67 gr.
Eau	200 cc.
Acide acétique à 20 0/0	25 cc.
Fer en poudre	67 gr.

Mettre au bain-marie, dans un ballon avec réfrigérant à reflux, l'eau, l'acide acétique et le fer en poudre. Ajouter le nitré peu à peu, chauffer environ 3 h. et terminer par un chauffage à feu nu

1/2 h. Abandonner la nuit. Entraîner à la vapeur. La *p*-chloraniline se sépare par refroidissement.

Rendement : 79,5 0/0, F. 70-71° (5).

Première méthode.

Quinoléine de la p-chloraniline (6).

p-Chloraniline....................	75gr,8
Nitrobenzène......................	35
Glycérine........................	187

Ajouter lentement :

Acide sulfurique.................	106 cc.

Chauffer à reflux au bain d'huile pendant 6-8 h. (vers 130°). Refroidir et verser sur un à deux litres d'eau. Chasser l'excès de nitrobenzène par entraînement à la vapeur. Neutraliser par un assez grand excès de soude. Entraîner à la vapeur. Par refroidissement la quinoléine se prend en masse de belles aig. blanches.

Rendement : 85-88 0/0, F. 41-42°, $Eb_{45} = 159°$.

Nitration de la 6-chloroquinoléine.

6-Chloroquinoléine................	12 gr.
Acide sulfurique ord..............	50

Quand la dissolution est complète, nitrer à 0° par :

NO^3H ordinaire..................	30 gr.

Abandonner plusieurs jours à la température ordinaire. Verser sur 10 fois le volume d'eau glacée. On obtient un précipité jaune orangé fondant à 155° (sulfate?). Ce précipité lavé soigneusement à l'eau se dissocie; la base fond à 120°; on la fait recristalliser dans très peu d'alcool absolu où elle est très soluble. F. 129°.

(Les eaux-mères aqueuses additionnées d'ammoniaque fournissent un précipité qui d'emblée fond à 126°) (7).

(5) Voir aussi : la réduction de GROTH, *D. Ch. C.*, t. 3, 1870, p. 453, par le chlorure d'étain, et celle de : POWERS, *Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1923, t. 15, p. 408, extr. dans Davidson-Dyestuffs, p. 7, par le fer et l'acide chlorhydrique.

(6) CLAUS et SCHEDLER, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 49, p. 356. — LA COSTE, *B.*, 1882, t. 15, p. 559; *B.*, 1913, t. 46, p. 3171; *C.*, 1913, t. 2, p. 1990.

(7) CLAUS et SCHEDLER (*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 49, p. 359) nitrent dans l'acide nitrique fumant et en ajoutant de l'acide sulfurique à 0°, mais ils ont un produit très impur et de mauvais rendements.

Deuxième méthode.

Nitration de la p-chloraniline.

p-Chloraniline	10 gr.
Acide sulfurique conc.............	46 cc.

Dissoudre au-dessous de 20°. Refroidir vers 0° et nitrer à cette température par :

Acide nitrique (d. I, 36)............	4cc,8
Acide sulfurique (66° Bé)....	37cc,2

Abandonner la nuit à la glacière. Verser sur de l'eau glacée. Faire recristalliser dans l'eau chaude.

Rendement : 70 0/0, F. 103°. Aig. jaunes.

Identification. — Sandmeyer sur NH^2 NO^2 $NHCOCH^3$ et désacétylation. (8)

Quinoléine de la 3-nitro-4-chloraniline.

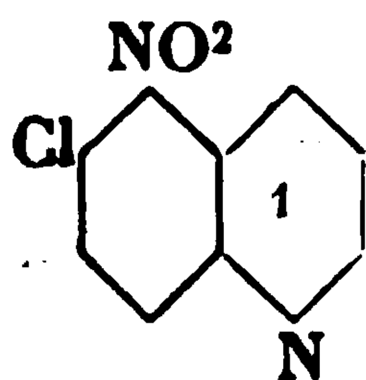
Nitrochloraniline	8gr,1
Acide arsinique...................	7
Glycérine	11cc,7

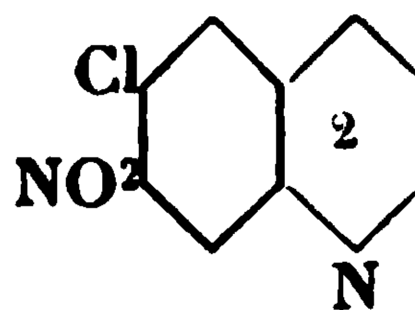
Ajouter lentement :

Acide sulfurique..................	13cc,2

Chauffer au bain d'huile à reflux, pendant 6 h. à 120°. Refroidir et verser sur de l'eau glacée.

On obtient un mélange de deux quinoléines.





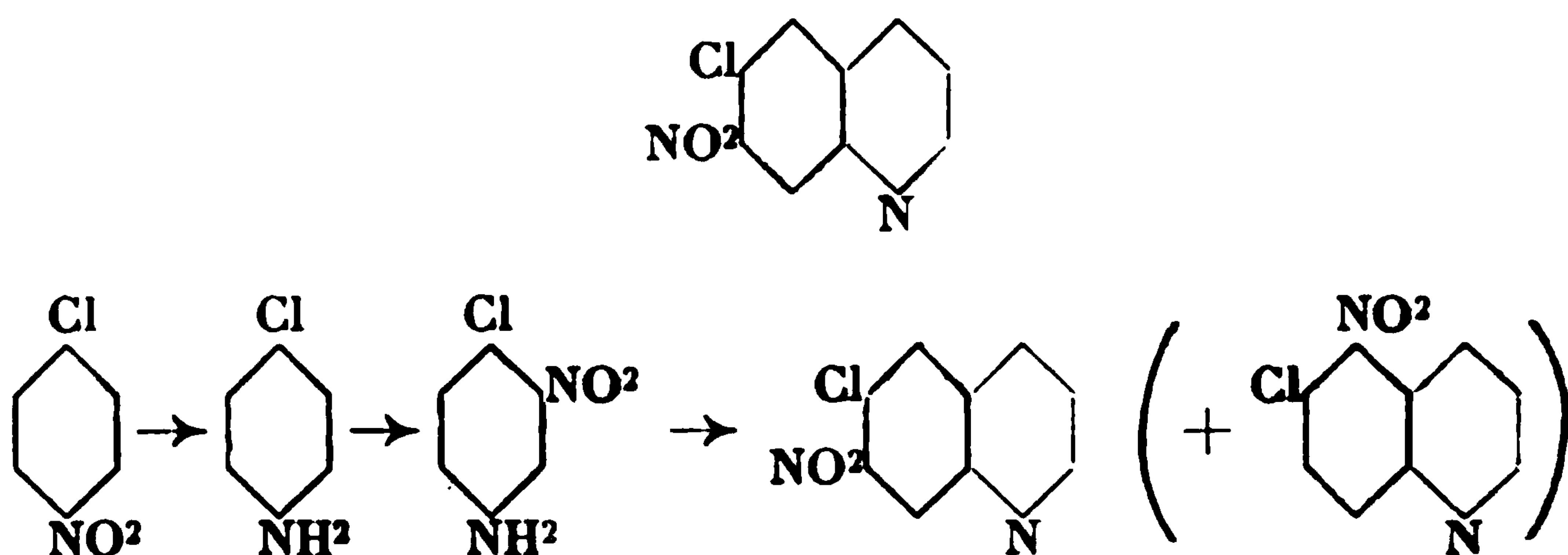
Séparation. — La première se sépare en milieu acide. On l'isole et on la fait recristalliser dans l'alcool puis dans l'acide sulfurique à 1/25. F. 129°.

(8) Claus et Stiebel, *B.*, 1887, t. 20, p. 1379, nitrent par l'acide sulfurique et l'acide nitrique avec seulement 50 0/0 de rendement. — Lobry de Bruyn, *R.*, t. 36. p. 128, essaie sans succès de réduire le 2.4-dinitrochlorobenzène.

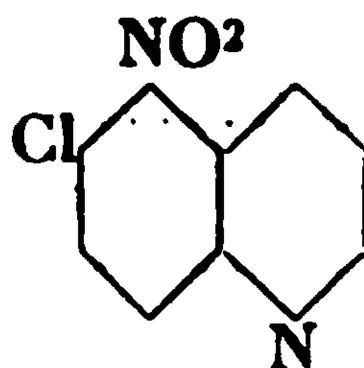
Identification. — Mélangée avec la quinoléine obtenue par nitration de la 6-chloroquinoléine, le point de fusion de mélange reste identique.

III

6-Chloro-7-nitroquinoléine.



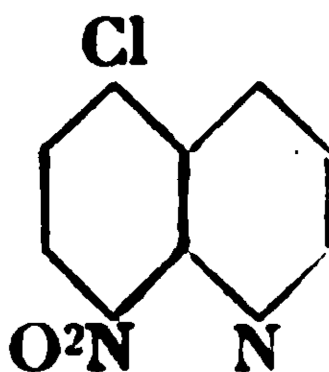
Nous avons vu, dans la préparation de la précédente chloronitro-quinoléine, que la méthode de Skraup fournissait avec la 3-nitro-4-chloraniline un mélange de deux isomères. Le premier :

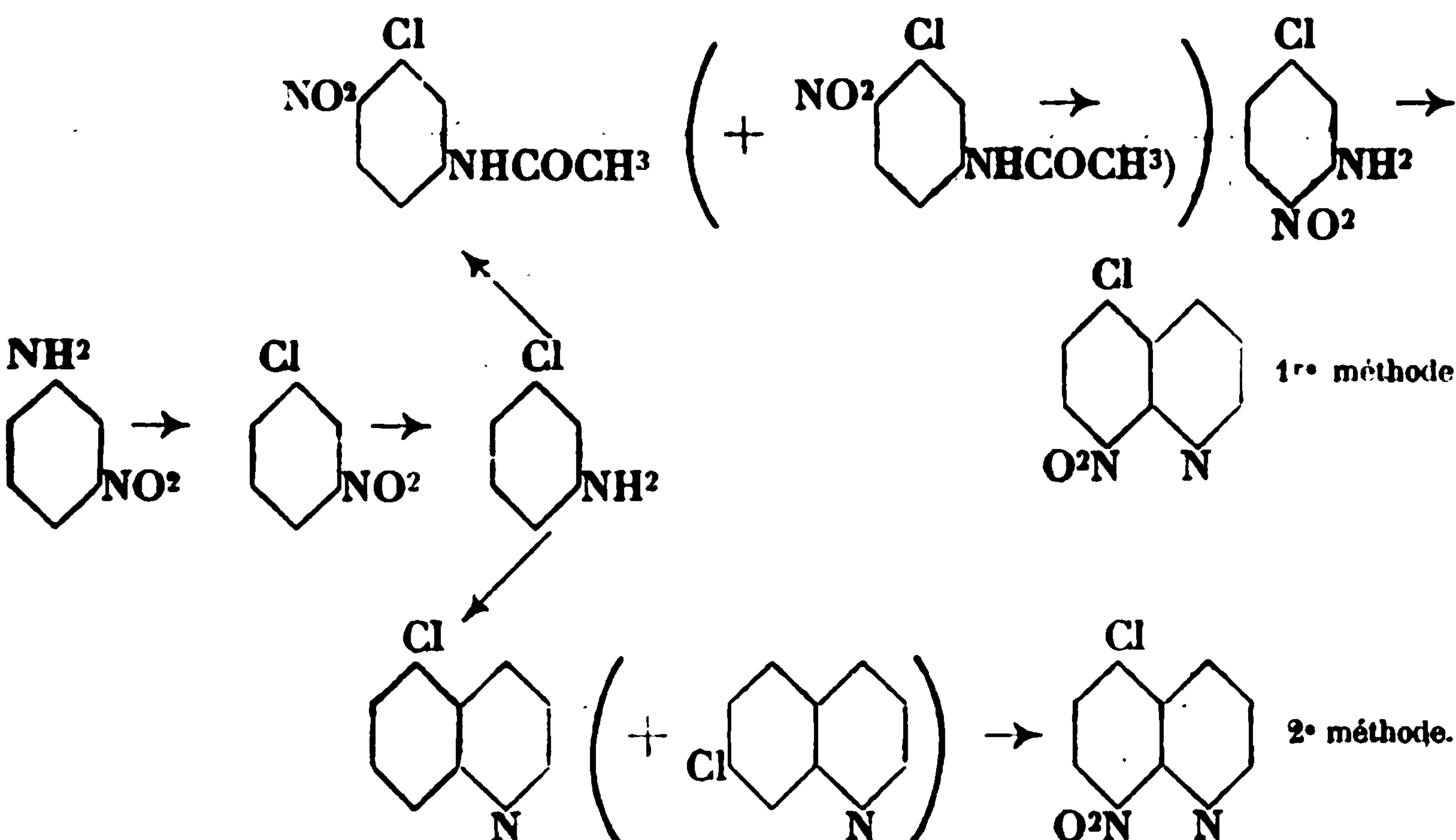


F. 129°, se sépare en liqueur acide (voir ci-dessus); le second s'obtient en neutralisant les eaux-mères par l'ammoniaque. On le fait recristalliser dans l'alcool puis on le purifie par recristallisations successives dans l'acide sulfurique à 1/25 (dans lequel la quinoléine de F. 129° précipite la première); puis dans le tétrachlorure de carbone où, au contraire, la seconde quinoléine est moins soluble que son isomère. On obtient finalement de gros prismes incolores fondant à 160°.

IV

5-Chloro-8-nitroquinoléine.





Transformation de la méta-nitraniline en méta-chloro-nitrobenzène (9).

Préparer la veille une solution de :

(A)	Sulfate de Cu	45 gr.
	NaCl..........................	22
	Eau	90 cc.
	HCl ordinaire................	180 gr.
	Tournure de Cu............	22gr,5

qu'on fait bouillir à reflux environ une journée. Après 1/2 h. d'ébullition la solution est décolorée mais se recolore par refroidissement. Le lendemain diazoter la *m*-nitraniline :

HCl ordinaire........................	225 gr.
m-Nitraniline	112

Pâte épaisse qui se dissout en partie en s'échauffant; chauffer légèrement au bain-marie et abandonner quelque temps. Refroidir.

Ajouter très lentement entre 0° et 8° :

Une solution de nitrite de soude à 350 gr. au litre 165cc,5

Abandonner une heure. Verser en mince filet dans la solution (A). Entraîner à la vapeur. Le *m*-chloro-nitrobenzène précipite par refroidissement.

Rendement : 95 gr. (74,8 0/0), F. 46°.

(9) M. v. D. Linden, *R.*, t. 30, p. 317, préparé aussi par Sandmeyer, *B.* (2), t. 17, p. 2650.

Réduction du m-chloronitrobenzène (10).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et placé sur un bain-marie verser d'abord :

Eau...............................	200 cc.
Acide acétique à 20 0/0...........	25
Fer en poudre.....................	67 gr.

Ajouter par petites portions :

Nitrochlorobenzène................	67 gr.

Chauffer au bain-marie (2-3 h.) tant qu'on constate une attaque du fer. Terminer par un chauffage d'une heure à feu nu. Le distillat est complètement décoloré. Abandonner pendant la nuit. Entraîner à la vapeur. Extraire à l'éther. Sécher et chasser l'éther, distiller.

Rendement : 49 gr. (90 0/0), $Eb_{767} = 230°$, $Eb_{33} = 127°$. Huile jaune orangé.

Première méthode.

Acétylation de la m-chloraniline (11).

m-Chloraniline..................	$25^{gr},6$
Anhydride acétique................	24 gr.

Verser lentement l'anhydride acétique dans la chloraniline en agitant; violent échauffement (ébullition). Terminer par quelques secondes de chauffage à feu nu. Par refroidissement de belles aiguilles blanches se séparent. Sans filtrer, dissoudre dans l'acide acétique à 50 0/0 (peu, car la solubilité est grande).

Rendement théorique : F. 78°. Aiguilles.

Nitration de la m-chloracétanilide (12).

Acide nitrique fumant (D = 1,49)..	256 cc.

Refroidir à — 10° et introduire peu à peu :

m-Chloracétanilide................	32 gr.

La dissolution est instantanée. Abandonner 1 heure ou 2 en

(10) Voir BEILSTEIN et KURBATOW, *A.*, t. 76, p. 29. — HOLLEMAN et RINKES, *R.* t. 30, p. 81.

(11) BEILSTEIN et KURBATOW, *A.*, t. 182, p. 104, acétylent par l'acide acétique mais le point de fusion qu'ils indiquent est 74°.

(12) Méthode de BEILSTEIN et KURBATOW, *A.*, t. 182, p. 105. — Voir aussi LOBRY DE BRUYN, *R.*, t. 36, p. 147, 152.

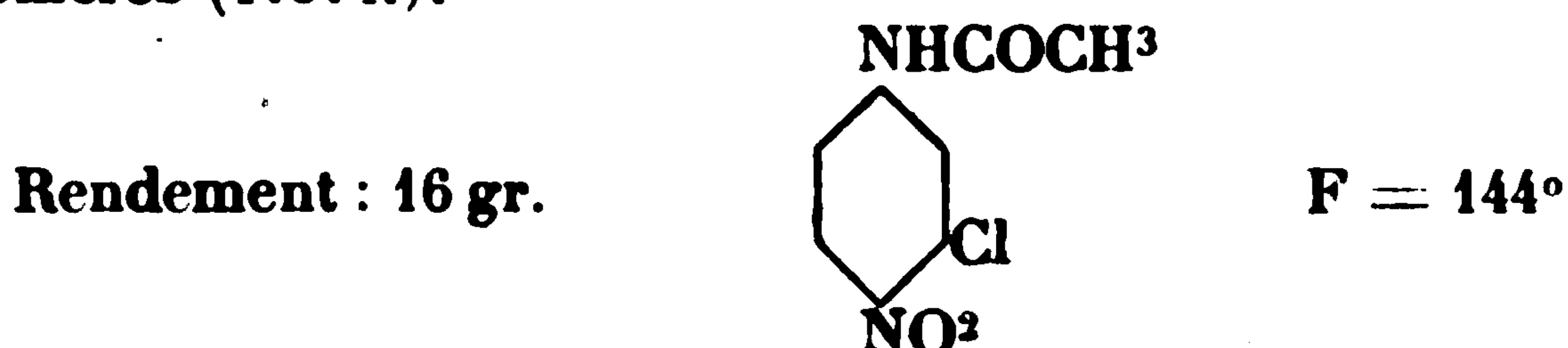
surveillant la température; quand celle-ci est revenue à 15°, verser sur eau glacée.

Rendement : 36 gr. Ce précipité est un mélange de deux isomères.

Séparation. — Recristallisation dans le benzène :

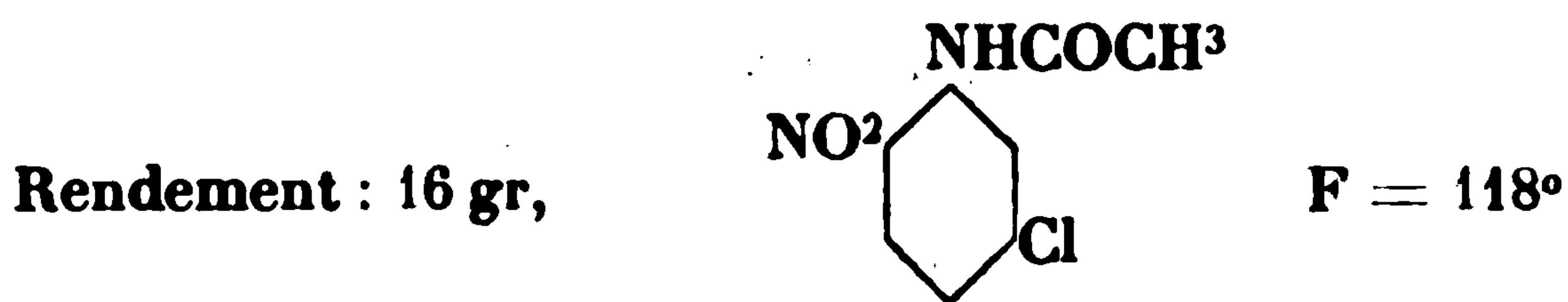
Mélange des nitrochloracétanilides.......	36 gr.
Benzène	1200 cc.

Dissoudre à l'ébullition et abandonner une nuit à la glacière. Filtrer le précipité ainsi obtenu : il est uniquement constitué par un des isomères (1.3.4.).



Rendement : 16 gr. F = 144°

La solution benzénique est évaporée à sec et donne, pur, d'emblée, le second isomère cherché (1.3.6).



Rendement : 16 gr, F = 118°

Désacétylation de la 3-chloro-6-nitroacétanilide (13).

Nitrochloracétanilide.............	12 gr.
HCl 50 0/0 en volume	120 cc.

Faire bouillir pendant une heure à reflux. Cristallise très facilement, même à chaud.

Rendement : 9gr,5, F. 125°. Plaquettes brillantes jaunes.

Quinoléine de la 3-chloro-6-nitraniline.

Nitrochloraniline..................	8gr,4
Acide arsénique...................	7
Glycérine	11cc,7

Ajouter peu à peu :

Acide sulfurique concentré	13gr,2

Chauffer 7-8 h. au bain d'huile à 140°. Quand le ballon est refroidi en verser le contenu sur de l'eau glacée. La précipitation est immé-

(13) On prépare aussi cette même chlornitraniline en nitrant le dichlorobenzène (Reiding, *R.*, t. 23, p. 369) et en saponifiant par l'ammoniaque alcoolique (Korner, *J.*, 1875, p. 351); Beilstein, *A.*, t. 182, p. 109.

diate. Filtrer. Faire recristalliser dans l'acide acétique à 50 0/0. Les eaux-mères aqueuses, neutralisées à l'ammoniaque, donnent encore un peu de cette 5-chloro-8-nitroquinoléine.

Rendement : 80,3 0/0, F. 136°. Belles rosaces d'aiguilles jaunes.

Deuxième méthode.

Quinoléine de la m-chloraniline (14).

m-Chloraniline	72 cc.
Nitrobenzène......................	35 gr.
Glycérine	187

Ajouter lentement :

Acide sulfurique	106 cc.

Chauffer au bain d'huile avec réfrigérant à reflux pendant 6-8 h. à 130°. Au bout de 20 minutes environ la réaction commence et devient vive. Après refroidissement, verser sur une grande quantité d'eau froide. Entraîner à la vapeur l'excès de nitrobenzène. Neutraliser avec un grand excès de soude. Entraîner à la vapeur. Extraire à l'éther. Sécher et chasser l'éther, distiller.

Rendement : 84gr,5 (86,6 0/0), $Eb_{16} = 144°$.

Cette huile est un mélange de deux quinoléines isomères. On verra plus loin pourquoi nous avons préféré séparer les dérivés nitrés de ces quinoléines plutôt que les quinoléines elles-mêmes.

Nitration du mélange des 5- et 7-chloroquinoléines.

Chloroquinoléines.................	30 gr.

Verser lentement et en refroidissant dans un mélange de :

Acide nitrique fumant.............	90 gr.
Acide sulfurique ordinaire.........	90

Abandonner quelques heures à froid puis laisser remonter la température à 18° environ. Placer alors le ballon sur un bain-marie. On observe dès le début un violent dégagement de vapeurs nitreuses ; laisser 8 h. sur le bain-marie. Refroidir. Verser sur de l'eau glacée : précipité jaune immédiat (saturée de soude, une prise d'essai ne doit plus présenter l'odeur de quinoléine).

Rendement en mélange des nitrés : 19 gr.

Séparation. — Recristallisation dans l'alcool absolu.

Mélange des nitrochloroquinoléines	19 gr.
Alcool absolu.............................	800 cc.

(14) Beilstein, t. 4, p. 225. — La Coste et Bodewig, *Ber.*, 1884, t. 17, p. 926.

Dissoudre à l'ébullition et filtrer dès que le liquide est refroidi. On obtient un premier précipité incolore :

(1) de point de fusion = 183° (on en verra plus loin l'identification).

Le lendemain, la solution alcoolique donne un second précipité jaune :

(2) 1 gr. de F. = 136°

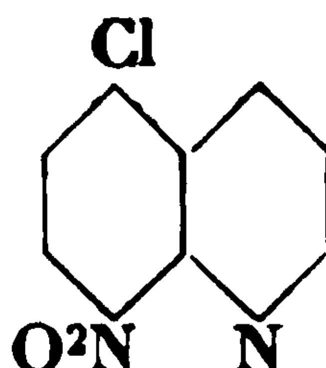
Les eaux-mères additionnnées de 400 cc. d'eau fournissent encore :

(3) 6 gr. de F. = 133°

Le précipité (3) est dissous dans 1 litre d'acide sulfurique à 1 p. 25.

Résidu insoluble	F. = 184°	(1re quinoléine.)
Précipité filtré à 55°	F. = 184°	(2e —)
Précipité après une nuit à la glacière...	F. = 132°	(—)
Précipité après une nuit à la glacière neutralisation (soude)	F. = 134°	(—)

Ces deux dernières portions, recristallisées dans l'alcool ont un F. 136°; mêlées avec la chloronitroquinoléine obtenue avec la 3-chloro-6-nitraniline, le point de fusion reste le même ce qui identifie le dérivé nitré fondant à 136° comme étant la 5-chloro-8-nitroquinoléine :



Remarque. — La Coste et Bodewig (15) avaient essayé la méthode de Skraup sur la *m*-chloraniline ; ils avaient alors cru obtenir une seule quinoléine ; mais ils constatent leur erreur dans un second mémoire (16) où ils décrivent les constantes des deux chloroquinoléines formées :

(1)	Solide	F. = 31°	Eb = 268°
(2)	Liquide		Eb = 257°

ainsi que celles des dérivés nitrés correspondants :

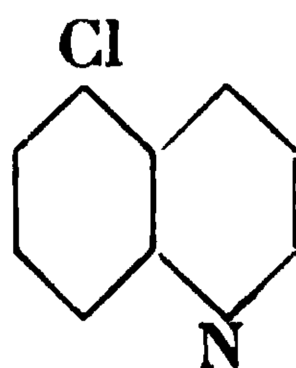
(1) F. = 186°
(2) F. = 123°

mais sans spécifier les positions des groupements.

Claus et Junghauns (17) identifient la première des chloroqui-

(15) La Coste et Bodewig, *B.*, 1884, t. 17, p. 926.
(16) La Coste et Bodewig, 1885, *B.*, 18, p, 2940.
(17) Claus et Junghauns, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1893, t. 48, p. 253.

noléines de La Coste (F. 31°) comme étant la 5-chloroquinoléin e;



En effet, ils la nitrent, réduisent le dérivé nitré puis, par la réaction de Sandmeyer, obtiennent la 5-8-dichloroquinoléine de F. 92-93° qu'ils identifient avec la quinoléine obtenue à partir de l'amino-*p*-dichlorobenzène.

D'autre part, J. Howitz, H. Fraenkel et E. Schroeder (18) contredisent les résultats de Claus : par diazotation de la 5-aminoquinoléine suivie d'un Sandmeyer, ils obtiennent la 5-chloroquinoléine fondant à 45° et non à 31°, comme l'indique Claus. La nitration de cette 5-chloroquinoléine donne à Fraenkel un dérivé fondant à 136° et non à 186°, comme le dit Claus.

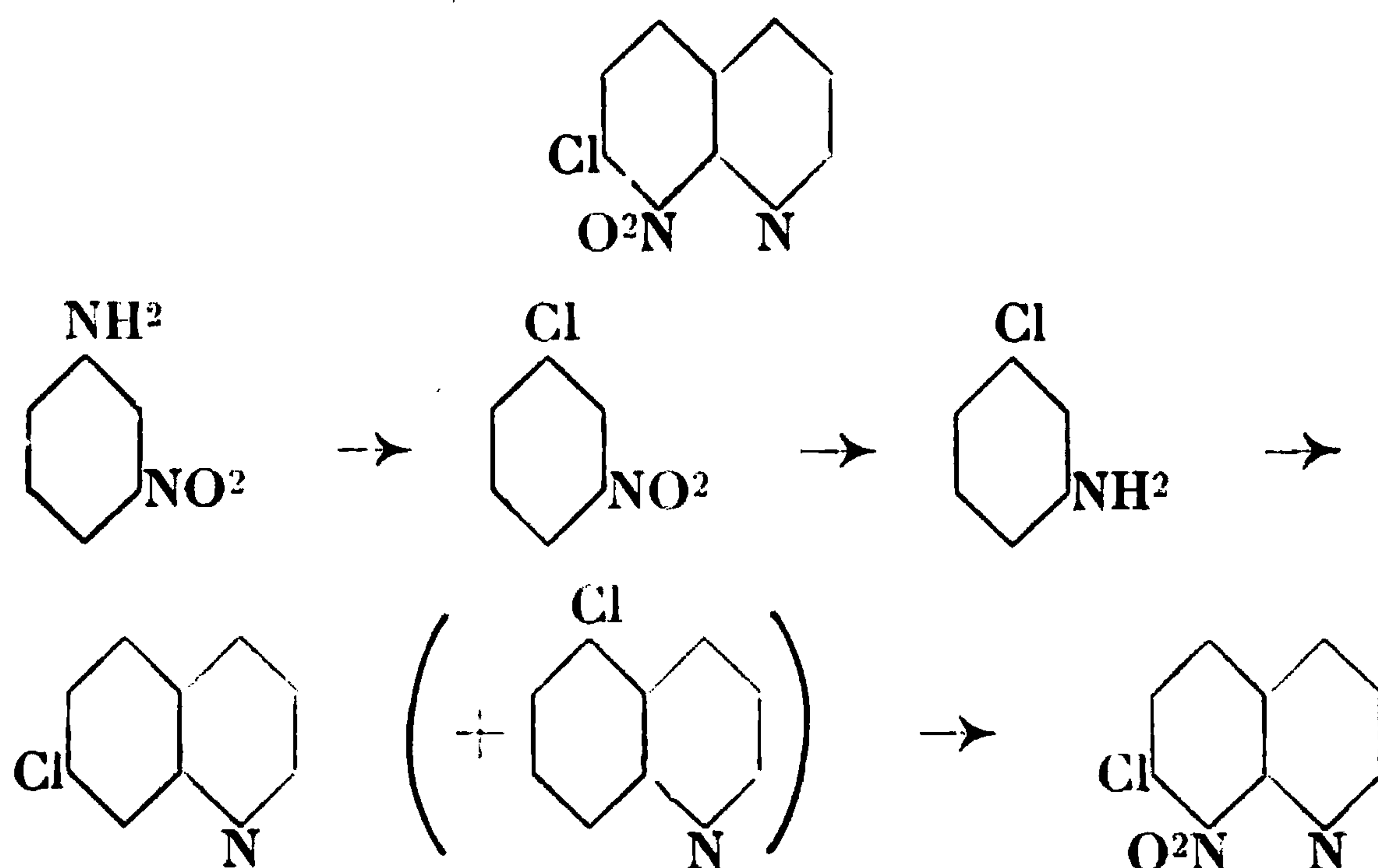
Les résultats que nous avons obtenus au moyen des nitrés confirment les conclusions de Fraenkel :

1° La transformation en quinoléine de la 3-chloro-6-nitraniline conduit à la chloronitroquinoléine de F. 136° (voir plus haut).

2° Nous avons répété l'identification de Claus et Junghauns mais en partant de la nitrochloroquinoléine fondant à 136°; par réduction, diazotation et Sandmeyer nous avons abouti à une dichloroquinoléine fondant à 93°. Son identification nous a été donnée par le fait qu'il n'y a aucun abaissement de point de fusion quand on la mélange avec la 5-8-dichloroquinoléine obtenue par un Skraup sur le seul amino-*p*-dichlorobenzène possible.

V

7-Chloro-8-nitroquinoléine.

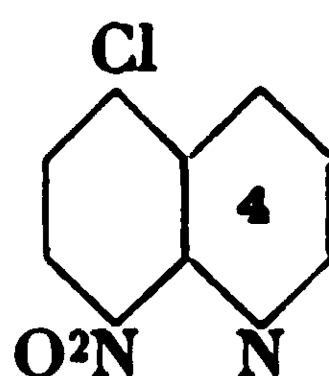


(18) J. Howitz, H. Fraenkel et E. Schroeder, *A.*, 1913, t. 396, p. 53.

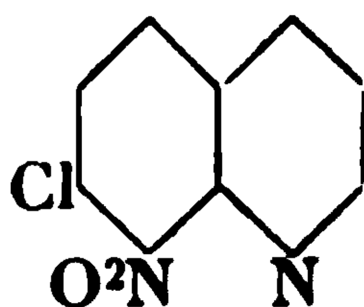
Cette série d'opérations vient d'être décrite pour la préparation de la quinoléine précédente.

La nitration du mélange des 5- et 7-chloroquinoléines nous a donné un mélange de leurs dérivés nitrés qui, recristallisés dans l'alcool absolu (19 gr. dans 800 cc. d'alcool) fournissent un premier précipité presque pur d'emblée, fondant à 183° (8 gr.) et qui, lavé à l'acide sulfurique à 1 p. 25 où il est presque insoluble, fond alors à 185° ; ce sont des aiguilles blanches se sublimant à partir de 80°.

Identification. — La seconde quinoléine de F. 136° ayant été identifiée comme étant la 5-chloro-8-nitroquinoléine :

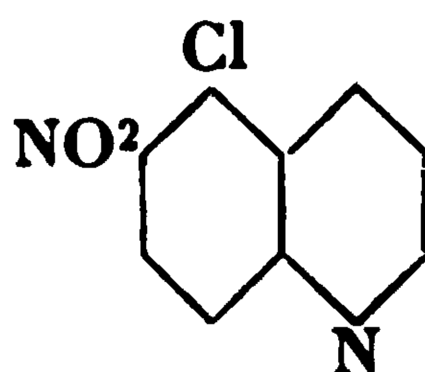


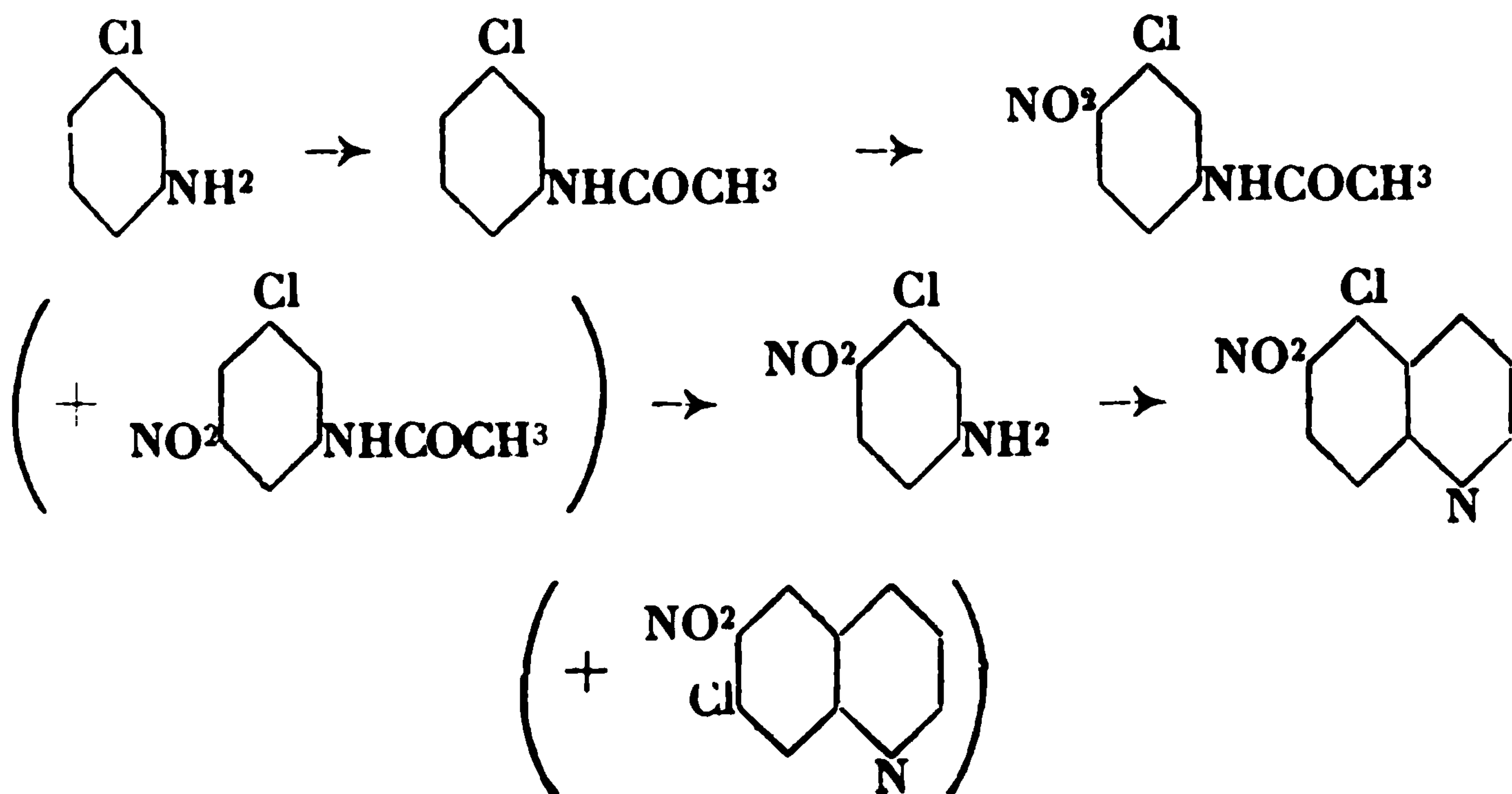
la première (de F. 186°) ne peut être que la 7-chloro-8-nitro-quinoléine :



VI

5-Chloro-6-nitroquinoléine.





Le début de cette série d'opérations a été donné pour la préparation de la 5-chloro-8-nitroquinoléine (IV). Nous avons vu que la nitration de la *m*-chloracétanilide donne un mélange de deux dérivés, qui, recristallisés dans le benzène, laissent déposer à la glacière un premier précipité constitué uniquement par de la *p*-nitro-*m*-chloracétanilide de F. 144°.

Désacétylation de la p-nitro-m-chloracétanilide.

Nitrochloracétanilide	15 gr.
HCl à 50 0/0 (en volume)	150 cc.

Faire bouillir une heure avec réfrigérant à reflux. Par refroidissement il se précipite de belles aiguilles jaunes F. 157°.

Rendement : 12^{gr},4.

Quinoléine de la *p*-nitro-*m*-chloraniline.

Chloro-nitraniline	9^{gr},8
Acide arsénique	8^{gr},12
Glycérine	13^{cc},65

Ajouter lentement :

Acide sulfurique	15^{gr},4

Chauffer à reflux au bain d'huile pendant 6 à 8 h. à 130-140°. Refroidir. Verser sur eau glacée.

On recueille un premier précipité (A). Puis, par neutralisation à l'ammoniaque, un second précipité (B).

Identification de (A). — (A) est recristallisé dans l'alcool, puis dans l'acide sulfurique à 1/25 où il est soluble à l'ébullition; la solution acide refroidie à 60° donne un premier précipité : F. 153° (1), filtrée à froid, un précipité F. 125° (2), neutralisée à l'ammoniaque, un précipité F. 122° (3).

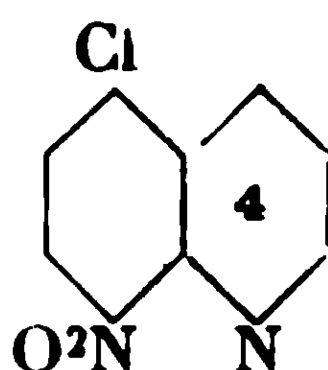
(1) est pur. Des cristallisations successives dans l'alcool, l'acide sulfurique à 1/25, le CCl^4, ne changent pas son point de fusion.

Les portions (2) et (3) sont constituées par des mélanges des deux quinoléines : (A) + traces de (B). On les sépare par cristallisations successives dans l'acide sulfurique à 1/25 où (A) précipite en premier (filtrer encore chaud); et dans le CCl^4 où (B) précipite en premier (filtrer encore chaud) :

(A) = F. = 153°

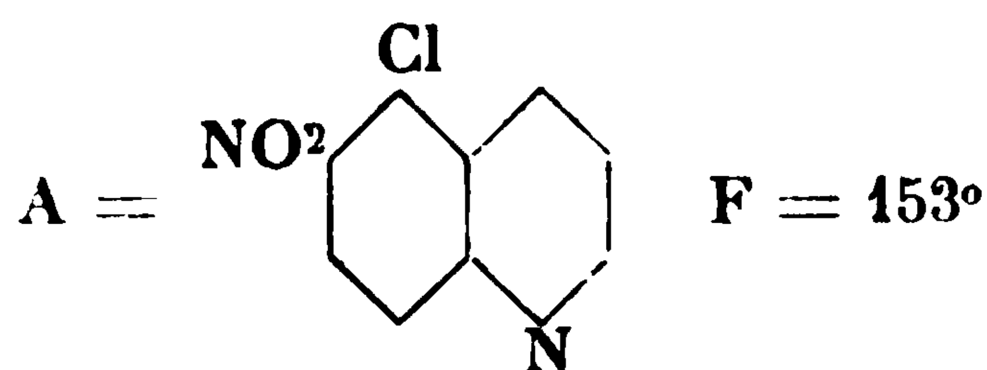
(A) est réduit; on détache le groupement NH^2 par diazotation et on nitre la chloroquinoléine obtenue : le point de fusion de la

chloro-nitroquinoléine ainsi obtenue est de 136° qni correspond à la 5-chloro-8-nitroquinoléine :



déjà préparée et identifiée.

La position du chlore ainsi fixée, la formule de la nitrochloroquinoléine (A) est donc :



Voici le détail des opérations d'identification.

Réduction de la chloroquinoléine nitrée (A).

Chloronitroquinoléine	28gr,8
HCl 50 0/0 en volume	200 cc.
$SnCl^2$............................	125 gr.

Dissoudre $SnCl^2$ dans HCl. Ajouter le nitré lentement et en agitant. Terminer par une heure de chauffage au bain-marie à 60°. Refroidir, diluer, précipiter par un excès de soude en refroidissant, extraire à l'éther, chasser à l'éther dans un ballon taré et peser le résidu.

Substitution de NH^2 par H.

Chloroaminoquinoléine............	4 gr.
Alcool absolu.....................	50 cc.
Acide sulfurique conc.............	6 gr.

Refroidir ce mélange à 0° et y verser lentement :

Nitrite d'amyle................	2gr,65

Laisser la température remonter jusqu'à 18° ajouter de la poudre de cuivre et porter au bain-marie : violent dégagement d'azote.

Chasser au bain-marie dans le vide l'excès d'alcool amylique.

Reprendre par l'eau, le sulfate de la quinoléine, filtrer, précipiter par la soude. Extraire à l'éther; chasser l'éther et peser le résidu.

Nitration.

Chloroquinoléine.................. 9gr,5

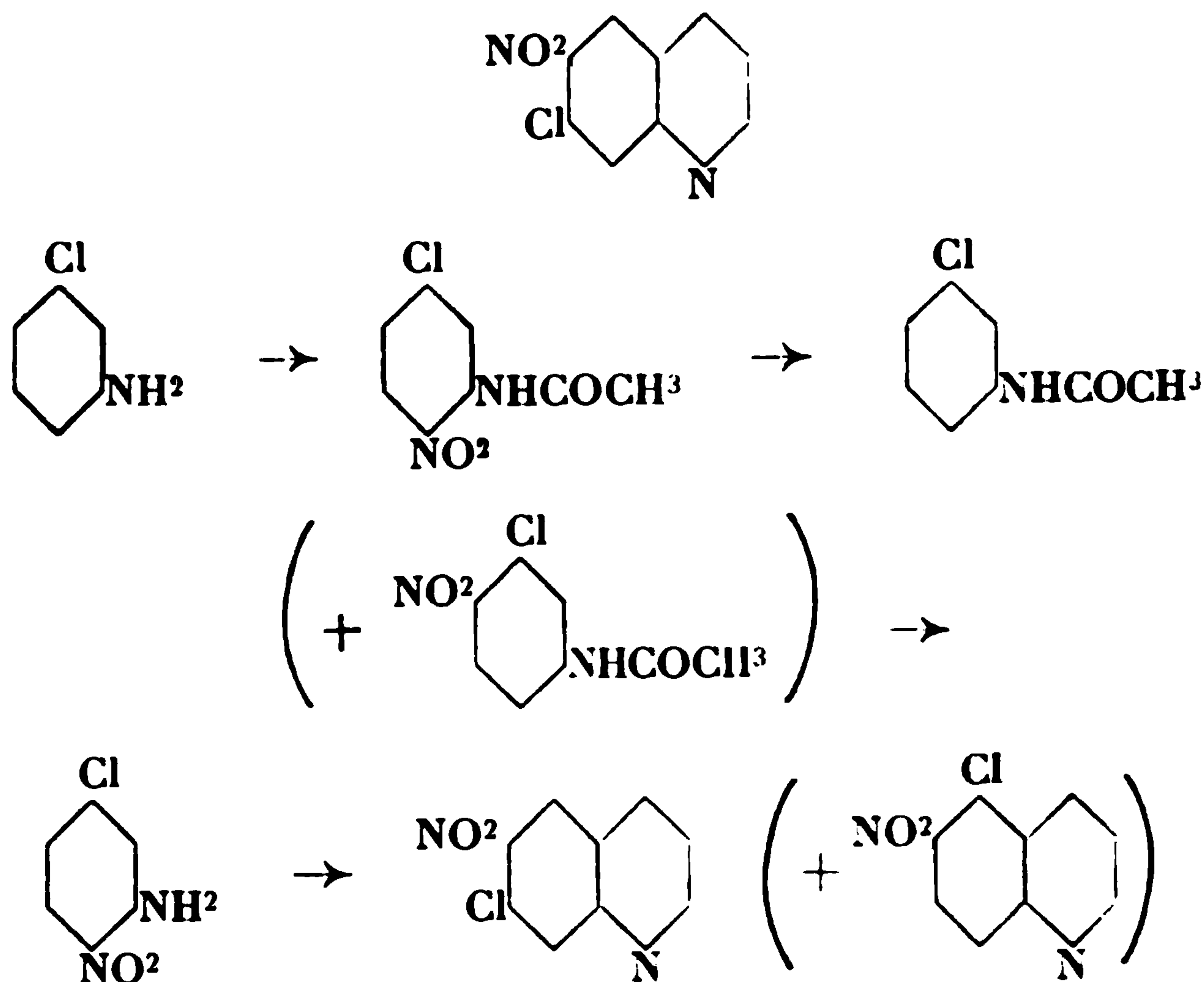
Verser lentement dans un mélange refroidi de :

Acide nitrique fumant.............. 28gr,5
Acide sulfurique conc............. 28gr,5

Abandonner une nuit. Chauffer pendant une journée au bain-marie bouillant. Précipiter sur 700 cc. d'eau glacée. Filtrer. Bien laver. On obtient ainsi la 5-chloro-8-nitroquinoléine F. 136°.

VII

6-Nitro-7-chloroquinoléine.



Nous venons de voir la formation de la quinoléine en partant de la *p*-nitro-*m*-chloraniline. Le précipité (B) obtenu par neutralisation à l'ammoniaque de la solution acide est recristallisé dans l'alcool puis dans l'acide sulfurique à 1 p. 25 où il est soluble à l'ébullition.

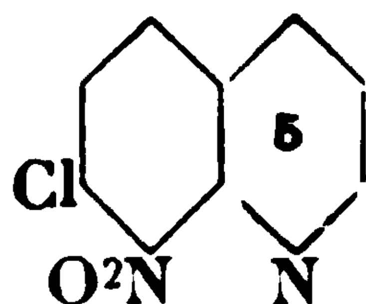
La solution refroidie à 60° donne un 1er précipité	F. 155°	(a)
— filtrée à froid — 2e —	F. 125°	(b)
— neutr. à l'ammoniaque donne un 3e précip.	F. 123°	(c)

(a) est pur. Des cristallisations successives dans l'alcool, l'acide sulfurique à l p. 25, le CCl^4, ne changent pas son point de fusion. Additionné d'une trace de (A) (F. 153°) le point de fusion est abaissé à 123°, ce qui prouve la non identité des deux corps (A) et (B).

Les portions (b) et (c) sont constituées par des mélanges des deux quinoléines : (B) + traces de (A). On les sépare par cristallisations successives dans CCl^4 d'où (B) précipite en premier (filtrer encore chaud); puis dans l'acide sulfurique à 125 où (A) précipite en premier (filtrer encore chaud).

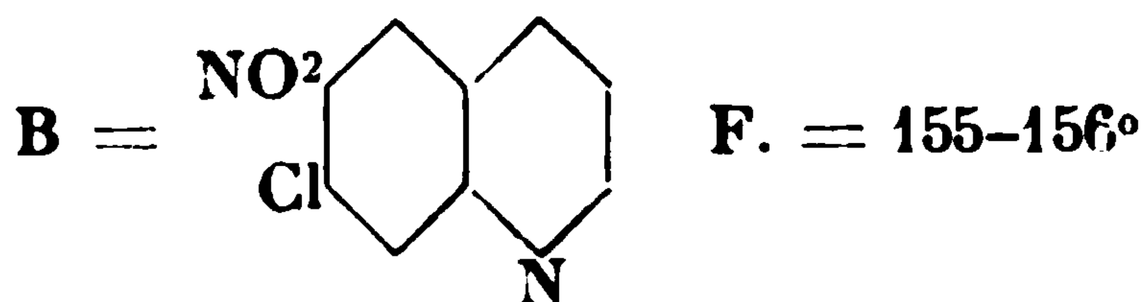
(B) = F. = 155-156°

La série des opérations d'identification décrite pour (A) est répétée pour (B) et on aboutit à une chloronitroquinoléine de F. 184°, ce qui correspond à la 7-chloro-8-nitro-qninoléine.



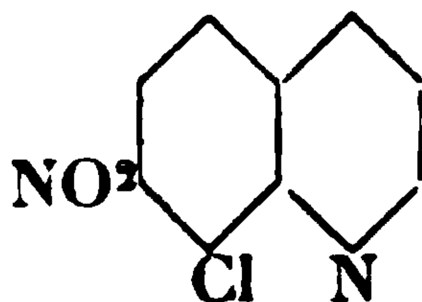
déjà préparée et identifiée.

La position du chlore ainsi fixée, la formule de la nitro-chloro quinoléine (B) est donc :



VIII

7-Nitro-8-chloroquinoléine.



Sa préparation est à l'étude.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur.)

N° 80. — Sur les variations de la teneur en zinc des animaux avec l'âge : influence du régime lacté ; par M. Gabriel BERTRAND et Mlle Y. BEAUZEMONT.

(17.5.1930.)

Il a été reconnu par l'un de nous, en collaboration avec R. Vladesco, que la proportion de zinc contenue dans le corps des animaux varie d'une manière remarquable avec l'âge, que chez les mammifères, notamment, cette proportion présente un maximum au moment de la naissance, diminue peu à peu pendant la période d'alimentation lactée, la secrétion mammaire étant très pauvre en métal, et remonte rapidement à partir du sevrage. La teneur en zinc reste à peu près constante chez les adultes, mais plus tard, quand les animaux vieillissent, elle subit une nouvelle augmentation et arrive à dépasser celle de la naissance (1).

Comme il a été montré dans la suite, par des expériences sur la souris (2) et sur le rat (3), que le zinc intervient d'une manière utile dans les échanges nutritifs, la connaissance des variations que nous venons de rappeler présente une importance réelle au point de vue de l'élevage des enfants et celui des jeunes animaux. Il semble, en effet, qu'une prolongation du régime lacté exclusif au delà de la période normale, ou son remplacement par un régime également pauvre en zinc, doivent entraîner le jeune organisme au dépérissement.

L'importance du fait de la diminution de teneur en zinc des mammifères pendant la période d'alimentation lactée n'a pas encore été bien comprise et nous sommes d'autant plus engagés à y revenir que plusieurs expérimentateurs américains ont publié récemment des résultats et surtout des conclusions qui semblent l'infirmer.

Lutz, ayant analysé dix rats élevés dans son laboratoire et dont l'âge allait de 21 à 160 jours, « a trouvé des concentrations à peu près constantes en zinc (0mg,022 à 0mg,036 par gr.) » (4). De même Fairhall, chez six rats âgés approximativement de 17 mois (0mg,032 à 0mg,036 par gr.) (5). De leur côté, Thompson, Marsh et Drinker ont examiné des rats nouveau-nés, des rats âgés de 60 jours et des rats adultes de 450 jours; ils ont dosé respectivement 0mg,038, 0mg,039 et 0mg,040 de zinc par gramme d'animal; tenant compte de ces résultats et, en même temps, de ceux de Lutz et de Fairhall, ils ont conclu que « la concentration moyenne normale en zinc des

(1) Gab. Bertrand et R. Vladesco, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 768, et 1921. p. 54 ou *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 736, et 1922, t. 31, p. 268.

(2) Gab. Bertrand et B. Benzon, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 289 et, avec plus de détails, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1924, p. 203 ou *Ann. Inst. Past.*, 1924, t. 38, p. 405. — Gab. Bertrand et H. Nakamura, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 129. — R. Hubbell et Laf. Mendel, *J. biol. Chem.*, 1927, t. 75, p. 567.

(3) Mac. Hargue, *Amer. J. Physiol.*, 1926, t. 77, p. 245.

(4) *J. Indust. Hyg.* 1926, t. 8, p. 177, d'après P. Thompson, M. Marsh et K. Drinker (*Amer. J. Physiol.*, 1927, t. 80, p. 64.

(5) Publié seulement dans Thompson, Mars et Drinker, *loc. cit.*

rats blancs ne varie pas d'une façon significative aux différents âges » (6).

R. Hubbell et Laf. Mendel, enfin, ayant étudié six lots de souris âgées les unes d'un jour, les autres de 22, de 35, de 50, de 70 et de 175 à 300 jours, ont obtenu des « teneurs moyennes en zinc allant de $0^{mg},021$ à $0^{mg},030$ par gramme de souris, le chiffre le plus bas étant pour l'animal à la naissance et le plus haut pour ceux d'un âge avancé ». Ils ont noté, en outre, que la teneur en métal variait très peu pour les animaux pris de 22 à 70 jours, dans la période de croissance active (7).

Si, laissant de côté les conclusions, on pénètre dans le détail des publications américaines, on peut faire deux parts des déterminations quantitatives qu'elles renferment : celle qui a trait aux animaux dont l'âge est compris entre le moment de la naissance et le jour du sevrage (environ le 21e) et celle qui se rapporte aux animaux étudiés depuis le sevrage jusqu'à la vieillesse. On voit alors que la première part ne comporte que les quatre déterminations suivantes :

	Zinc trouvé en mgr. pour 100 gr.
De Thompson, Marsh et Drinker, chez des rats nouveau-nés	de 3,0 à 5,1 (en moyenne 3,8)
De Lutz, chez le rat de 21 jours	entre 2,2 et 3,6
De Hubbell et Mendel, chez des souris d'un jour.	en moyenne 2,1
Et de — — — deux souris de 22 j.	2,4 et 2,7

Même si ces déterminations ont été obtenues avec une méthode aussi exacte que celle dite « au zincate de calcium », ce qui paraît douteux, elles ne justifient pas la généralité des conclusions que leurs auteurs en ont tirées, elles ne portent pas sur des sujets non sevrés assez nombreux et variés pour infirmer le fait de la diminution progressive de la teneur en zinc de l'organisme pendant la période d'alimentation lactée. Ce fait constaté par l'un de nous avec Vladesco, dans plusieurs séries d'expériences sur le lapin et sur la souris, est encore consolidé par les expériences sur le rat blanc que nous apportons aujourd'hui.

Les animaux qui nous ont servi dans cette nouvelle série d'expériences provenaient tous d'un élevage fait au laboratoire. Ils étaient nourris avec du grain d'avoine et du pain mouillé, auxquels on ajoutait un peu de luzerne fraîche ou, à défaut, l'hiver, de racine de betterave. Les individus choisis étaient tués par le chloroforme; l'intestin toujours vidé de son contenu. Après dessiccation à + 100°, pour le dosage de l'eau, la destruction des matières organiques était effectuée par chauffage, dans des matras en verre Pyrex, avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique purifiés par nous. Une partie du mélange d'acides servait à dissoudre ce qui adhérait à l'intérieur de la capsule de porcelaine, dans laquelle avait eu lieu la dessiccation, avant d'être introduit dans le matras. Lorsque la destruction était complète, la solution était évaporée à

(6) *Loc. cit.*
(7) *Loc. cit.*

sec dans une capsule de porcelaine, le résidu repris par HCl et le dosage réalisé par la méthode pondérale au zincate de calcium (8).

Le tableau ci-joint résume les résultats obtenus :

Age des animaux	Nombre d'individus analysés	Poids total en gr.	Eau 0/0	Zinc en milligrammes dans : un individu entier	100 gr. de matières fraiches	100 gr. de matières sèches
1 jour	18	103,7	82,94	0,373	6,17	37,51
2 —	17	110,0	82,37	0,336	5.19	29.41
5 —	8	71,4	77,04	0,393	4,43	19,29
10 —	6	81,4	71,25	0,371	2,73	9,50
15 —	7	105,2	73,86	0,411	2,73	10,44
18 —	5	75,0	75,27	0,429	2,87	11,60
20 —	4	62,15	71,20	0,536	3,28	11,38
25 —	2	23,2	67,43	1,337	3,75	11,51
6 semaines	2	58,7	72,75	1,094	3.73	13.67
3 mois	1	69,95	66,67	2,714	3,88	11,64
7 —	1	120,9	69,01	3,808	3,15	10,16

Ainsi, tandis que le poids moyen des jeunes rats blancs a passé, du premier au 10e jour de 5gr,76 à 13gr,6, c'est-à-dire a augmenté dans le rapport de 1 à 2 et demi, la teneur totale en zinc n'a pas changé d'une manière appréciable. En conséquence, la proportion du métal a diminué d'autant, elle est devenue environ 2 fois et demie plus petite qu'au moment de la naissance. Puis sous l'influence d'un sevrage partiel d'abord, total ensuite, l'organisme a récupéré très vite la proportion déficiente de métal. Cette proportion s'est fixée vers 3 mgr. et demi pour 100 gr. de matière vivante et s'est maintenue telle malgré l'accroissement de poids du corps qui, au 7e mois, était 21 fois plus élevé qu'à la naissance.

Ces résultats confirment, en les étendant à une nouvelle espèce animale, ceux que nous avons rappelés au commencement de la présente note. Il apparaît ainsi de plus en plus évident que le lait, déjà pauvre en fer, en manganèse, en cuivre, etc., ne renfermant pas plus de quinze millionièmes de zinc, ne peut suffire longtemps aux besoins d'un mammifère en voie de croissance; il arrive donc un moment où ces besoins doivent être couverts par une alimentation plus riche en métaux. Ce moment est marqué chez les espèces animales par le sevrage naturel. A l'homme de bien connaître les particularités de ce phénomène et d'en tirer partie pour l'alimentation rationnelle des nouveau-nés.

(8) Gab. BERTRAND, *C. R.*, 1892, t. 115, p. 939 et 1028. — Gab. BERTRAND et M. JAVILLIER, *Bull. Soc. chim.* (4), 1906, t. 1, p. 63, et 1908, t. 3, p. 114. — Voir aussi Gab. BERTRAND et M. MOKRAGNATZ, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 1539.

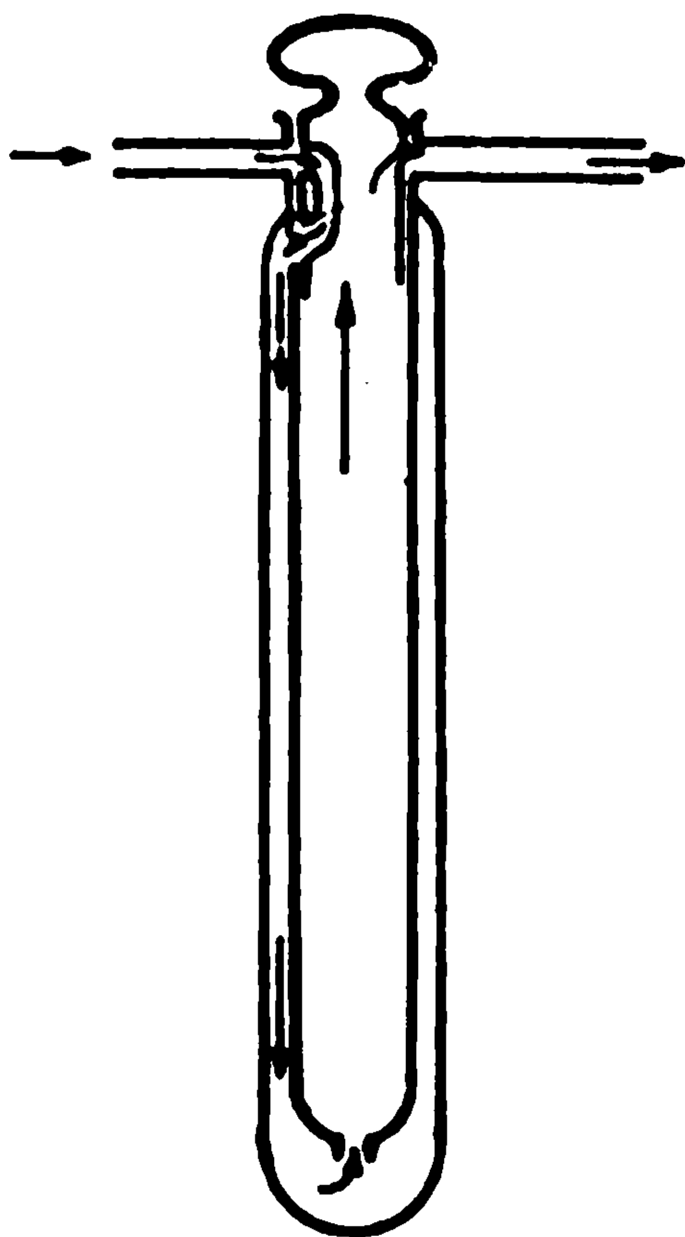
N° 85. — Détermination du taux de conversion de SO^2 en SO^3 dans le passage de gaz de grillage sur des catalyseurs; par MM. J. SANS et A. EHLINGER.

(14.5.1930.)

La détermination du taux de conversion de SO^2 en SO^3 suppose le dosage exact de SO^2 dans le mélange gazeux avant et après catalyse.

Par la méthode de Reich, le dosage avant catalyse n'offre aucune difficulté.

Il en va autrement du dosage après catalyse, parce qu'une petite



quantité de SO^2 se trouve en présence d'une quantité beaucoup plus grande de SO^3.

Pratiquement on élimine SO^3 et on dose SO^2 dans le gaz résiduaire.

Si l'on désigne par A la teneur en SO^2 des gaz avant catalyse (exprimée en 0/0 et en volume), par B la teneur en SO^2 des gaz après catalyse *et après élimination de* SO^3, le taux de conversion est donné par la formule :

$$C = \frac{100\,(A - B)}{A\left(1 - \frac{3}{2}\,\frac{B}{100}\right)}$$

Le procédé le plus courant pour éliminer SO^3 consiste à faire passer les gaz sur de l'acide sulfurique à 96-98 0/0 SO^4H^2.

Malheureusement SO^2 est soluble dans cet acide et cette solubilité est fonction de la teneur des gaz en SO^2 et de la température. Il faut donc d'abord saturer l'acide de SO^2 par le gaz même à analyser, ce qui est long, puis maintenir une température constante.

Malgré tout le résultat est incertain si dans le cours des opéra-

tions la teneur en SO^2 vient à varier d'une manière appréciable.

Nous utilisons depuis plusieurs années dans les Laboratoires de la Compagnie de St-Gobain une méthode que nous croyons inédite. et qui par sa simplicité, nous a rendu de grands services.

Elle est basée sur le fait que le chlorure de potassium *sec* absorbe à froid les vapeurs d'anhydride sulfurique.

Le composé obtenu, sur la formule duquel les auteurs ne sont pas d'accord, est décomposé instantanément par l'eau en acide chlorhydrique et sulfate ou bisulfate, ce qui impose une dessiccation très soignée des gaz.

Il est décomposé par la chaleur en donnant SO^2, SO^3 et Cl ; mais au voisinage de 0° la dissociation est négligeable et l'absorption de SO^3 pratiquement complète tant que le poids de SO^3 fixé reste inférieur au 1/10° du poids de KCl.

Le mode opératoire est très simple.

Les gaz sortant du catalyseur sont d'abord refroidis à la température ordinaire par passage dans un tube en fer de deux mètres de longueur. Ils traversent ensuite un tube à anhydride phosphorique (tube en U bouché à l'émeri, ou tube à double enveloppe, suivant croquis ci-contre) où la dessiccation s'achève; puis un tube à chlorure de potassium (tube en U bouché à l'émeri ou à double enveloppe) plongé dans de la glace et contenant 50 gr. de chlorure de potassium purifié sec et classé entre les tamis 16 et 40.

SO^2 est ensuite dosé par la méthode de Reich.

La vitesse de circulation des gaz est d'environ 10 litres à l'heure.

Le chlorure de potassium est renouvelé quand il a absorbé environ 10 0/0 de son poids en SO^3.

Il convient de réduire au minimum dans le montage des appareils, les raccords et bouchons en caoutchouc, celui-ci étant attaqué par SO^3.

Cette méthode s'est montrée très commode non seulement pour l'étude systématique de la catalyse au laboratoire, mais même pour des contrôles dans les ateliers de fabrication et pour la localisation de fuites dans les appareils industriels.

N° 86. — Méthode de dosage volumétrique applicable à de très petites quantités d'argent, basée sur la précipitation de ce métal par les solutions iodomercuriques étendues; par M. J. GOLSE.

(17.5.1930.)

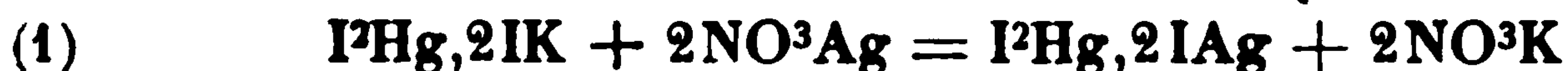
La formation d'un précipité ayant sensiblement la composition d'un iodomercurate d'argent $I^2Hg, 2IAg$, qui survient, lorsqu'on fait réagir de l'azotate d'argent en présence d'un excès d'une solution étendue d'iodure de potassium, saturée d'iodure de mercure-II (1), entraîne l'insolubilisation d'une quantité d'iode double de celle que comporterait la précipitation de la quantité équivalente d'iodure

(1) J. Golse, *C. R. Ac. Sc.* 1930, t. 190, p. 873.

d'argent. La détermination de l'iode combiné an mercnre et à l'argent, peut donc conduire, en vue du dosage de ce dernier, à une sensibilité deux fois plus grande; c'est pourquoi j'ai entrepris d'étudier, pour le cas de très petites quantités de ce métal, une méthode volumétrique basée sur la production du précipité iodomercurique, $I^2Hg, 2IAg$.

Cette méthode peut être réglée parallèlement à celle que j'ai précédemment indiquée (2), et qui repose, après précipitation de l'argent par de l'iodure de potassium, sur la transformation de l'iodure non précipité en iodate, suivie du titrage de l'iode libéré par ce dernier, en milieu acide et en présence d'un excès d'iodure. La sensibilité déjà atteinte dans ces conditions, est telle, que la solution décinormale de thiosulfate de sodium, qui sert à cette détermination iodométrique est amenée à se comporter comme une solution $n/60$ à l'égard de l'argent à doser. Si l'argent est insolubilisé sous forme de dépôt iodomercurique, on voit que la même solution de thiosulfate de sodium devient $n/120$ par rapport à l'argent.

Ceci ne peut avoir lieu, bien entendu, que si la composition du précipité ne s'écarte pas de celle de l'iodomercurate théorique, $I^2Hg, 2\,IAg$. La formation de ce dernier à partir de l'iodomercurate de potassium, $I^2Hg, 2IK$, forme sous laquelle l'iodure de mercure-II se trouve solubilisé dans les solutions iodomercuriques étendues, peut être traduite par l'équation :



(1) $$I^2Hg,2IK + 2NO^3Ag = I^2Hg,2IAg + 2NO^3K$$

Si la liqueur iodomercurique renferme de l'iodure de potassium en excès notable, et, c'est le cas de celles qui correspondent à la saturation de solutions étendues d'iodure de potassium par de l'iodure de mercure-II, il y a lieu de prévoir en même temps l'action précipitante de l'iodure alcalin à l'égard de l'azotate d'argent :



(2) $$IK + 2NO^3Ag = IAg + 2NO^3K$$

L'action simultanée de l'iodomercurate et de l'iodure sur l'azotate d'argent doit donc donner lieu à la formation d'un précipité renfermant un excès d'iodure d'argent par rapport à la formule $I^2Hg, 2\,IAg$.

Le rapport dans lequel l'iode et l'argent se trouvent contenus dans le précipité ne correspondant pas exactement à cette formule, il est impossible dans ce cas de déduire de l'équation (I) la quantité d'argent qui a été précipité.

Toutefois, les deux réactions précipitantes s'équilibrent en fonction des proportions d'iodure alcalin et d'iodure de mercure-II contenues dans le réactif, et l'on peut, dans le cas d'un rapport déterminé entre les concentrations des deux iodures, établir la loi suivant laquelle se fait cette précipitation.

(2) J. Golse, *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux* 1930, p. 3.

J'ai fait usage, dans ce but, d'une solution iodomercurique préparée de la manière suivante :

Dans une petite fiole d'Erlenmeyer, on chauffe jusqu'à complète dissolution, 2gr,50 d'iodure de potassium sec et 3gr,50 d'iodure de mercure-II, avec environ 30 cc. d'eau distillée. La solution, puis les eaux de lavage, sont réunies dans un ballon jaugé de 1 litre ; on complète à ce volume avec de l'eau distillée ; après agitation, on bouche et on laisse au repos à une température voisine de 15°. Au bout de 24 heures, on filtre.

Titrage de la solution. — 1° L'iodure de mercure a été dosé à l'aide de la méthode cyano-argentimétrique de Denigès, sur 100 cc. de solution.

Après addition de 10 cc. de solution de cyanure de potassium équivalente à une solution décinormale d'azotate d'argent, de 10 cc. d'ammoniaque, et de 1 cc. de solution d'iodure de potassium au 1/10, il a fallu, pour atteindre l'opalescence qui correspond à la disparition du cyanure de potassium non combiné au mercure, 3cc,45 de solution décinormale d'azotate d'argent.

Le volume de solution cyanurée dissimulé par le mercure, et par suite, la quantité d'iodure de mercure contenue dans la prise d'essai se déduit de la différence $(10 - 3{,}45) = 6{,}55$; il suffit d'appliquer à cette différence la formule de correction :

$$(6{,}55 \times 1{,}04) - 0{,}45 = 6{,}862$$

et de multiplier le résultat par 0gr,0454, poids d'iodure de mercure équivalent à 1 cc. de solution titrée.

On a ainsi dans 100 cc. de solution iodomercurique :

$$0{,}0454 \times 6{,}362 = 0 \text{ gr. } 289 \text{ de } I^2Hg$$
$$\text{soit par litre, } 2 \text{ gr. } 89$$

2° L'iode total, correspondant aux deux iodures de mercure et de potassium, a été dosé suivant la technique de Bernier et Péron (3), sur 10 cc. de solution.

La prise d'essai, additionnée dans une fiole d'Erlenmeyer de 50 centimètres cubes d'eau distillée, est alcalinisée par 0cc,5 de lessive d'hydroxyde de sodium ; on ajoute quelques cristaux de permanganate de potassium et on porte à l'ébullition. Si le permanganate est complètement réduit, on en ajoute à nouveau jusqu'à ce que le liquide reste coloré en violet. Après une minute d'ébullition, on réduit l'excès de permanganate en versant avec précaution, dans le liquide encore chaud, 5 cc. d'alcool à 95°.

Le mélange, refroidi dans un courant d'eau, puis, amené au volume de 110 cc. est agité et filtré. On recueille 100 cc. de liquide qu'on verse dans une fiole d'Erlenmeyer. On y ajoute 10 cc. d'acide acétique et 5 cc. de solution d'iodure de potassium au 1/10. On

(3) R. Bernier et G. Péron, *Journ. de Pharm. et de Chim.* (7), 1911, t. 3, p. 242.

mesure finalement le nombre de centimètres cubes de solution décinormale de thiosulfate de sodium, nécessaire pour faire disparaître l'iode libéré.

Ce volume, pour 10 cc. de la solution iodomercurique, ayant été égal à $14^{cc},9$, la quantité d'iode combinée sous forme d'iodures de mercure et de potassium dans les 10 cc. de solution est, exprimée en iodure de potassium :

$$\frac{0,0166 \times 110 \times 14,9}{6 \times 100} = 0 \text{ gr. } 04534$$

et, la quantité contenue dans 1 litre :

$$0 \text{ gr. } 04534 \times 100 = 4 \text{ gr. } 534$$

3° Il faut en déduire le poids d'iodure de potassium équivalent à $2^{gr},89$ d'iodure de mercure pour avoir le poids d'iodure de potassium contenu dans 1 litre de solution. Comme à une molécule-gramme, soit 454 gr. d'iodure de mercure-II, correspondent, par leur teneur en iode, 2 molécules d'iodure de potassium, soit 332 gr. la quantité d'iodure de potassium qui rentre dans un litre de solution est :

$$4,534 - \frac{2,89 \times 332}{454} = 2 \text{ gr. } 42$$

Le poids d'iodure de potassium nécessaire pour transformer $2^{gr},89$ d'iodure de mercure-II en iodomercurate $I^2Hg.2IK$, étant égale à :

$$\frac{454 \times 2,89}{332} = 2 \text{ gr. } 11$$

la quantité restée en excès par rapport à l'iodomercurate, est, par litre de solution :

$$2,42 - 2,11 = 0 \text{ gr. } 31$$

En faisant réagir cette solution en excès sur des quantités déterminées d'azotate d'argent, et en dosant l'iode insolubilisé dans le précipité, j'ai pu évaluer l'action perturbatrice exercée par l'excès d'iodure, et déterminer la correction qui doit être appliquée, lorsqu'on veut tirer parti de cette réaction en vue du dosage de l'argent.

Pour séparer le précipité, il est indispensable de détruire l'état colloïdal sous lequel il se forme. Le procédé que j'ai employé avec succès dans le cas des précipités d'iodure d'argent (4), basé sur les propriétés absorbantes d'un précipité de carbonate de baryum, s'applique également bien pour les précipités iodomercuriques.

Tous les essais exposés ci-après ont été effectués avec 25 cc. de solution iodomercurique. Connaissant le titre de celle-ci en iodure

(4) J. GOLSE, *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1930, p. 3.

de mercure, soit 2^{gr},89 par litre, on peut calculer le poids d'argent précipitable par 25 cc. de cette solution, en supposant que la précipitation se fasse seulement sous forme de $I^2Hg, 2IAg$: dans ce cas, la précipitation de 2 atomes-grammes, soit 216 gr. d'argent, nécessite i molécule-gramme, soit 454 gr. de I^2Hg. On a donc :

$$x = \frac{216 \times 2,89 \times 25}{454 \times 100} = 0 \text{ gr. } 0347$$

La technique fixée pour chaque essai a été la suivante :

Dans un ballon jaugé de 100 cc. on introduit 25 ce. de solution iodomercurique, puis x cc. d'une solution aqueuse d'azotate d'argent à 1^{gr},5750 de sel desséché par litre. Cette solution, contenant 1 gr. d'argent par litre, le poids de métal introduit avec x cc. est égal à x milligrammes.

Après avoir mélangé, on ajoute, en agitant chaque fois, 10 cc. de solution d'azotate de baryum à 5 p. 100, puis 10 cc. d'une solution de carbonate de sodium desséché à 5 p. 100. On complète ensuite à 100 cc. avec de l'eau distillée, on agite et on filtre, en repassant s'il y a lieu les premières portions, jusqu'à ce que le liquide obtenu soit parfaitement limpide.

50 cc. du filtrat sont prélevés en vue du titrage de l'excès de réactif. On les verse dans une fiole d'Erlenmeyer. On oxyde à l'ébullition au moyen de permanganate de potassium et en présence de 0^{cc},5 de lessive d'hydroxyde de sodium. Après réduction de l'excès de permanganate par 5 cc. d'alcool, on refroidit le mélange, puis on l'amène au volume de 110 cc.

100 cc. de filtrat sont ensuite additionnés de 10 cc. d'acide acétique, puis de 5 cc. de solution d'iodure de potassium au 1/10, et on titre l'iode libéré au moyen de la solution décinormale de thiosulfate de sodium ; soit n le nombre de centimètres cubes nécessaire pour le titrage.

On détermine également le volume N cc. de solution de thiosulfate correspondant à un essai sans argent, destiné au titrage de la solution.

Si le précipité ne contenait pas d'iodure d'argent en excès, par rapport à la formule théorique $I^2Hg, 2IAg$, le poids d'argent précipité serait proportionnel à la différence $(N - n)$. La quantité x d'argent contenue dans la prise d'essai serait alors :

$$x = \frac{10,8 \times 110 \times 100 \times (N - n)}{12 \times 100 \times 50} \quad \text{soit} \quad 1,98\,(N - n) \text{ mgr.}$$

Comme on pouvait s'y attendre, on n'obtient pas en multipliant les différences $(N - n)$ par le facteur ci-dessus, la totalité de l'argent mis en expérience. Les quantités a calculées, sont légèrement inférieures aux poids théoriques x. Ceci résulte d'une précipitation partielle de l'argent sous forme d'iodure d'argent.

Le tableau suivant donne les valeurs a, calculées pour des essais

comportant diverses quantités x d'argent. On y trouve en outre les différences $(x-a)$, ainsi que les rapports correspondants $\frac{x-a}{a}$.

Poids x d'argent en expérience	Volume de $S^2O^3Na^2$ $n/10$ employé	N — n	poids a d'argent trouvé	$x-a$	$\frac{x-a}{a}$
0 (témoin)	cc. N = 18,6				
mgr. 2	cc. n = 17,6	cc. 1	mgr. 1,98	0,02	0,0101
5	16,1	2,5	4,95	0,05	0,0101
8	14,65	3,95	7,82	0,18	0,0228
10	13,65	4,95	9,80	0,20	0,0203
12	12,7	5,9	11,68	0,32	0,0271
14	11,7	6,9	13,65	0,34	0,0249
15	11,25	7,35	14,55	0,45	0,0309
18	9,8	8,8	17,42	0,58	0,0330
20	8,85	9,75	19,31	0,69	0,0360
22	7,9	10,7	21,19	0,81	0,0384
24	6,95	11,65	23,07	0,93	0,0403
25	6,5	12,1	23,96	1,04	0,0431
28	5,1	13,5	26,73	1,27	0,0473
30	4,15	14,45	28,61	1,39	0,0485
32	3,2	15,4	30,49	1,51	0,0493

On peut, au moyen des valeurs trouvées, a, établir des formules empiriques, permettant de calculer la correction qu'il convient de faire subir à chacune d'elles, pour les rendre égales aux chiffres théoriques correspondants, x.

Si l'on observe que pour l'ensemble des valeurs de a inférieures à 14,55, la différence $(x-a)$ croît proportionnellement à a^2, aux erreurs d'expériences près, on peut admettre, pour l'ensemble de ces chiffres, l'égalité suivante :

$$\frac{x-a}{15-14,55} = \frac{a^2}{14,55^2} \quad (1)$$

d'où :

$$x-a = \frac{0,45}{14,55^2} \times a^2$$

ou :

$$x-a = 0,00212\ a^2$$

soit sensiblement :

$$x-a = 0,002\ a^2 \quad (1')$$

Pour les valeurs de a supérieures à 14,55, une relation de la forme de l'égalité (1), n'est plus applicable. Mais, on peut admettre

avec une approximation suffisante, la relation suivante, calculée à l'aide des valeurs :

$$a = 14,55 \quad \text{correspondant à} \quad x = 15$$
$$a = 28,61 \quad \text{—} \quad x = 30$$

$$\frac{x-a}{a} - \frac{15-14,55}{14,55} = \left(\frac{30-28,61}{28,61} - \frac{15-14,55}{14,55}\right) \cdot \frac{a-14,55}{28,61-14,55} \qquad (2)$$

On en tire :

$$\frac{x-a}{a} = 0,0127 + 0,001252\, a$$

soit sensiblement :

$$\frac{x-a}{a} = 0,00125\,(10 + a)$$

d'où :

$$x - a = 0,00125\,(10\,a + a^2) \qquad (2')$$

Les deux expressions (1') et (2') fournissent donc : la première, les termes additifs qu'il faut ajouter aux résultats *a* trouvés expérimentalement, lorsque ceux-ci ne dépassent pas 15 milligrammes; la seconde, donnant ceux qui conviennent aux valeurs de *a* supérieures à 15 milligrammes.

Ces corrections, appliquées aux résultats expérimentaux qui figurent dans le tableau précédent, conduisent aux valeurs ci-après, qui s'accordent sensiblement avec les poids d'argent mis en expérience :

a	*a* corrigé	Poids *x* d'argent en expérience	*a*	*a* corrigé	Poids *x* d'argent en expérience
mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.
1,98	1,99	2	19,31	20,02	20
4,95	5	5	21,19	22,02	22
7,82	7,94	8	23,07	24,02	24
9,80	9,99	10	23,96	24,98	25
11,68	11,95	12	26,73	27,96	28
13,65	14,02	14	28,61	30,02	30
14,55	14,97	15	30,49	32,08	32
17,42	18,02	18			

Dosage de très faibles quantités d'argent.

Des doses d'argent de l'ordre du dixième milligramme, peuvent être déterminées exactement à l'aide de cette méthode, à condition de l'adapter en vue d'en tirer le maximum de sensibilité.

On peut utiliser le réactif iodomercurique préparé à partir d'une solution d'iodure de potassium à 2^{gr},50 par litre, qui a servi à effectuer les essais précédents. Les corrections qui ont été établies sont

toujours applicables, si la liqueur précipitante intervient à la même dilution que dans ces essais, en présence de l'argent. En l'employant à des dilutions différentes, on modifierait en effet l'équilibre qui existe entre l'iodure de potassium associé à l'iodure de mercure sous forme d'iodomercurate $I^2Hg, 2IK$ et celui qui se trouve en excès; par suite, la proportion d'argent insolubilisée à l'état d'iodure d'argent serait modifiée elle aussi.

Il est toujours facile d'amener l'argent à doser à l'état d'azotate d'argent; s'il s'agit d'un résidu d'argent métallique, on le dissout avec un peu d'acide azotique étendu. La solution obtenue est alors évaporée à sec au bain-marie, dans une toute petite capsule en porcelaine ou en verre. Le résidu d'azotate d'argent est ensuite dissous avec 1 cc. d'eau distillée, et on fait passer le liquide dans un tube à centrifuger qu'on a d'abord taré au centigramme près, et dans lequel on a ensuite versé, au moyen d'une pipette mesurant exactement le dixième de centimètre cube, $2^{cc},5$ de liqueur iodomercurique. On lave la capsule avec 4 cc. d'eau distillée, employée en plusieurs fois, et l'on réunit dans le tube tous les liquides de lavage.

On ajoute successivement 1 cc. de solution d'azotate de baryum à 5 p. 100, 1 cc. de solution de carbonate de sodium à 5 p. 100 de sel desséché, puis $0^{cc},5$ d'eau distillée, ce qui porte à 10 cc. le volume total. On mélange le tout en se servant d'un agitateur effilé, et l'on a soin de laisser écouler dans le tube, les gouttelettes de liquide qui restent retenues à l'extrémité. On centrifuge.

Le tube est pesé avec son contenu; en retranchant la tare initiale, on a le poids P de mélange total, constitué par l'ensemble du liquide et du précipité.

Après avoir versé le liquide clair dans une fiole d'Erlenmeyer, on tare le tube à nouveau; on en déduit le poids p de liquide prélevé. On peut négliger le poids du dépôt : Le liquide introduit dans la fiole correspond par conséquent à une fraction de prise d'essai, sensiblement égale à $\frac{P}{p}$.

On l'étend avec 40 à 50 cc. d'eau distillée, et, après addition de $0^{cc},5$ de lessive d'hydroxyde de sodium, on oxyde au moyen de permanganate de potassium, pour convertir tout l'iode en iodate; on suit pour celà, la même technique que pour les essais relatés précédemment. De même, après réduction de l'excès de permanganate par 5 cc. d'alcool, le mélange refroidi est amené à 110 cc. et, sur 100 cc. de filtrat, on dose l'iode libéré après action de l'iodate sur de l'iodure de potassium en milieu acétique, en se servant pour cela, soit d'une solution de $n/50$ de thiosulfate de sodium dont 1 cc. correspond sensiblement à $0^{mgr},2$ d'argent, soit d'une solution $n/100$ dont le même volume correspond à une quantité deux fois moindre.

Un essai témoin est effectué dans des conditions identiques : On mélange dans un tube taré $2^{cc},5$ de solution iodomercurique, 1 cc. de solution d'azotate de baryum, 1 cc. de solution de carbonate de sodium, et, pour amener à 10 cc. le volume du mélange, 5 cc. d'eau distillée.

On détermine le poids P' du mélange, et le poids p' dn liquide clair, après avoir introduit celui-ci dans une fiole d'Erlenmeyer, et dont une fraction, égale à 100/110, est, après oxydation permanganique, soumise au même titrage que précédemment, au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium.

Soient N le volume de solution de thiosulfate employé pour l'essai témoin, n celui qui correspond à l'excès de réactif iodomercurique resté en excès, après précipitation de l'argent :

Le volume qui correspond à $2^{cc},5$ de réactif est égal à $N\frac{P'}{p'}$; celui qui correspond à l'excès de réactif laissé par le poids x d'argent mis en expérience est $n\frac{P}{p}$.

Le poids d'argent est donc mesuré par la différence :

$$N\frac{P'}{p'} - n\frac{P}{p}$$

et l'on a, si l'on s'est servi pour le titrage de liqueur $n/50$ de thiosulfate de sodium :

$$a = \frac{10,8 \times 110}{5 \times 12 \times 110} \times \left(N\frac{P'}{p'} - n\frac{P}{p}\right) \text{ mgr.}$$

soit :

$$a = 0,198 \times \left(N\frac{P'}{p'} - n\frac{P}{p}\right) \text{ mgr.}$$

Dans le cas d'une solution $n/100$ de thiosulfate de sodinm, on a :

$$a = 0,099 \times \left(N\frac{P'}{p'} - n\frac{P}{p}\right) \text{ mgr,}$$

En faisant subir au résultat trouvé, a, les corrections établies précédemment, on en déduit le poids x d'argent contenu dans la prise d'essai.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 JUIN 1930.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté :

Sont nommés membres titulaires :

MM. Jacques BÉNET, Hubert CERF.

Sont proposés pour être membres titulaires :

Mme BLANQUET, professeur de physique à l'Ecole de Médecine, 1, place Delille à Clermont-Ferrand, présentée par MM. FABRE et MARQUIS;

M. Fumio HIRATA, professeur à l'Ecole supérieure technique de KIRYU, 4, rue Tournefort à Paris, 5e, présenté par MM. NAKAÉ et DUFRAISSE.

M. Léonce BERT ayant demandé l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui et M. DORIER, le 20 mars 1928, ce pli est ouvert et lu en séance. Le contenu de ce pli est reproduit intégralement ci-dessous :

Sur une synthèse nouvelle de l'alcool et de l'aldéhyde cinnamiques; par MM. L. BERT et P.-Ch. DORIER.

(20.3.1928.)

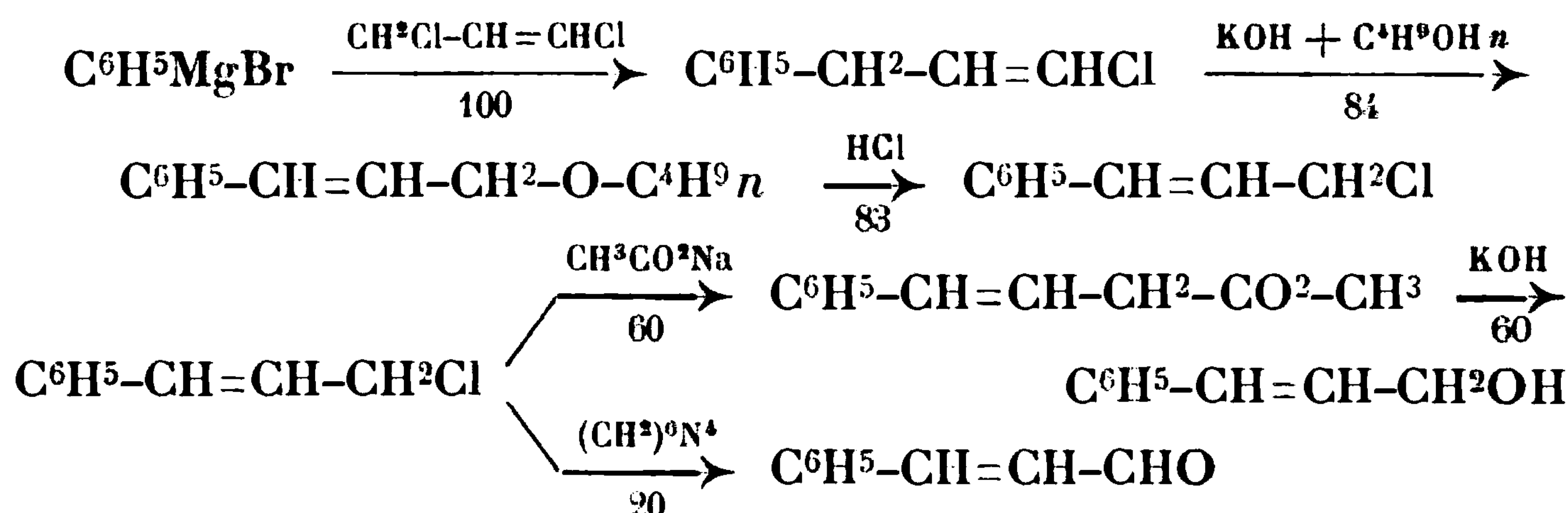
Les procédés de synthèse de l'aldéhyde cinnamique proposés jusqu'ici n'ont pu, à cause de leurs faibles rendements, concurrencer le produit extractif à partir de l'essence de cannelle. L'alcool cinnamique s'obtient couramment aujourd'hui par réduction de l'aldéhyde cinnamique. Nous avons réussi à faire la synthèse complète de l'un et de l'autre produit par la méthode nouvelle que nous allons exposer :

La condensation du dichloro-1.3-propène avec le bromure de phénylmagnésium fournit de l'ω-chlorallylbenzène qu'un court chauffage avec trois molécules de potasse caustique et d'alcool butylique normal transforme en éther oxyde mixte de cinnamyle et de *n*-butyle. Ce dernier, chauffé eu autoclave pendant deux heures avec un excès d'acide chlorhydrique pur à 22° Bé passe à l'état de chlorure de styryle, agent de notre synthèse de l'alcool et de l'aldéhyde cinnamiques. 1° Transformation en alcool. Après avoir vainement

tenté de saponifier le chlorure de styryle par les agents de saponification usités pour le chlorure de benzyle nous avons atteint le but en chauffant pendant plusieurs heures à l'ébullition un mélange à parties égales de chlorure de styryle, d'acétate de sodium fondu et d'acide acétique cristallisable et en saponifiant ensuite par une lessive de potasse l'acétate de cinnamyle formé;

2° Transformation en aldéhyde. La position du groupement chlorométhylénique du chlorure de styryle donnait à penser que certains des modes de transformation en aldéhyde des composés chlorométhyléniques seraient applicables ici. Seul le procédé de Sommelet, consistant, comme on sait, à chauffer avec une quantité équimoléculaire d'hexaméthylènetétramine en milieu hydro-alcoolique, a réussi.

Le tableau suivant, dans lequel les chiffres placés au-dessous des flèches indiquent les rendements pour 100 des opérations successives, schématise la série des réactions précédentes :



Les rendements obtenus sont tels, que, sauf pour l'acétate de cinnamyle, notre procédé ne saurait lutter avec les modes de fabrication actuels, mais il permet d'édifier toute la série des homologues de l'alcool et de l'aldéhyde cinnamiques, ce qui, à notre connaissance, n'avait pu être réussi à ce jour.

(Lycée Blaise-Pascal de Clermont-Ferrand.)

Nouvelles méthodes générales de synthèse des dérivés tétrahydronaphtaléniques et de carbures naphtaléniques homologues.

M. Darzens a réalisé ces synthèses à partir de l'acide benzylallylacétique $(C^6H^5CH^2)(CH^2=CH-CH^2)CH-CO^2H$, et de ses homologues, préparés eux-mêmes en passant par les acides maloniques correspondants. L'acide benzylallylacétique, traité par l'acide sulfurique d'une concentration correspondant à $SO^4H^2.3H^2O$, se transforme lentement en acide méthyl-4-tétrahydro-naphtalène-carbonique-2 que l'on peut déshydrogéner au moyen du soufre et transformer en acide méthyl-4-naphtalène-carbonique-2, puis en α-méthyl-naphtalène.

Sur les sels de cérium.

M. Lortie a étudié l'oxydation du tartrate céreux en solution alcaline et en solution tartrique. Les expériences en solution de KOH lui ont permis d'isoler un céritartrate de potassium cristallisé : $2(CeOC^4H^2O^6)C^4H^4O^6K^2.11H^2O$. Ce céritartrate provient de

l'oxydation couplée du cérium trivalent et du radical tartrique. Ces résultats ne peuvent s'expliquer que par la peroxydation préalable du cérium-III.

En faisant réagir l'eau sur un mélange fait à sec de CO^3Na^2, $C^6H^4OHCO^2Na$ et de cérinitrate d'ammonium, M. Lortie a pu préparer le salicylate percérique : $Ce^2O^3\left(C^6H^4<^{CO^2}_{O}\right)^3$ dans lequel l'oxyde percérique sature à la fois les groupes CO^2H et OH de l'acide salicylique.

Recherche de l'élément 61 dans la monazite des Indes.

M. Takvorian expose que des recherches ont été effectuées en vue de caractériser l'élément 61 à partir de la monazite des Indes.

Après un an de fractionnement à l'état de nitrates doubles magnésiens on a obtenu 30 fractions, intermédiaires entre le néodyme et le samarium. Pour l'étude de ces fractions quatre méthodes ont été employées :

1° Méthode magnétique. Détermination expérimentale de la susceptibilité magnétique;

2° Détermination des poids atomiques et comparaison avec les magnétismes calculés;

3° Etude spectroscopique avec emploi du spectrophotomètre de Chalonge-Lambert;

4° Etude de l'absorption aux rayons X.

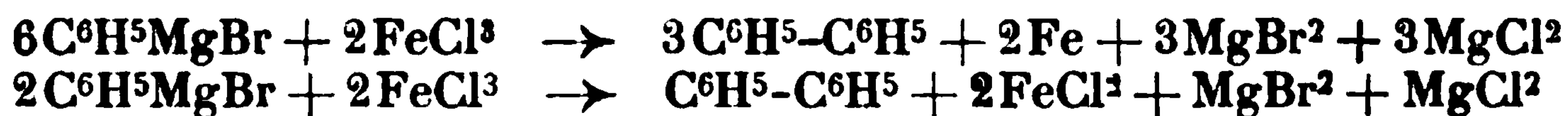
Les résultats de cette recherche furent négatifs en tant que caractérisation et isolement de l'élément 61.

Action comparée des sels halogénés de fer sur les magnésiens et les zinciques.

M. G. Champetier expose ce qui suit :

L'étude de la réaction du perchlorure de fer sur le bromure de phénylmagnésium a fait l'objet d'un certain nombre de travaux et de diverses hypothèses au sujet de la formation intermédiaire d'un organométallique de fer instable.

Cette étude a été reprise systématiquement et l'évolution de la réaction a été suivie par dosage du magnésien et du perchlorure de fer. Suivant les proportions de réactifs utilisés, les deux réactions suivantes peuvent avoir lieu :



$$6C^6H^5MgBr + 2FeCl^3 \rightarrow 3C^6H^5\text{-}C^6H^5 + 2Fe + 3MgBr^2 + 3MgCl^2$$
$$2C^6H^5MgBr + 2FeCl^3 \rightarrow C^6H^5\text{-}C^6H^5 + 2FeCl^2 + MgBr^2 + MgCl^2$$

Il n'a pas été possible de mettre en évidence avec certitude un organo-métallique intermédiaire du fer, bien que celui-ci paraisse se former en premier lieu à la température de — 40°.

Le chlorure ferreux réagit sur le bromure de phényl-magnésium suivant la réaction :



$$2C^6H^5MgBr + FeCl^2 \rightarrow C^6H^5\text{-}C^6H^5 + Fe + MgBr^2 + MgCl^2$$

l'iodure ferreux donne une réaction analogue.

L'action de l'iodure-ferreux sur le chlorure de zinc-phényle, permet, par contre, de préparer un organométallique stable du fer : l'*iodure de fer-phényle*, suivant la réaction :



$$2C^6H^5ZnCl + 2FeI^2 \rightarrow 2C^6H^5FeI + ZnCl^2 + ZnI^2$$

l'eau réagit sur le produit de la réaction en donnant du benzène et de l'hydrate ferreux exempt d'hydroxyde de zinc, ce qui justifie la disparition totale du zincique.

Ces différentes réactions sont comparables à celles déjà observées par A. Job et Reich dans le cas des magnésiens et des zinciques éthylés, elles montrent que l'on peut, dans certains cas, substituer avantageusement les zinciques aux magnésiens pour la préparation des organométalliques.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Sur l'éthylate ferrique.

M. René Sutra expose que l'éthylate ferrique $(C^2H^5O)^3Fe$ préparé par diverses réactions contient toujours des impuretés dans une proportion un peu supérieure à 0,5 0/0 : la très grande altérabilité du produit empêche toute recristallisation.

Pour plus de détails voir le mémoire : *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. **47**, p. 68.

Sur la capacité affinitaire du radical pipéronyle.

M. Tiffeneau, au nom de Mlle Jeanne Lévy et au sien expose les résultats suivants.

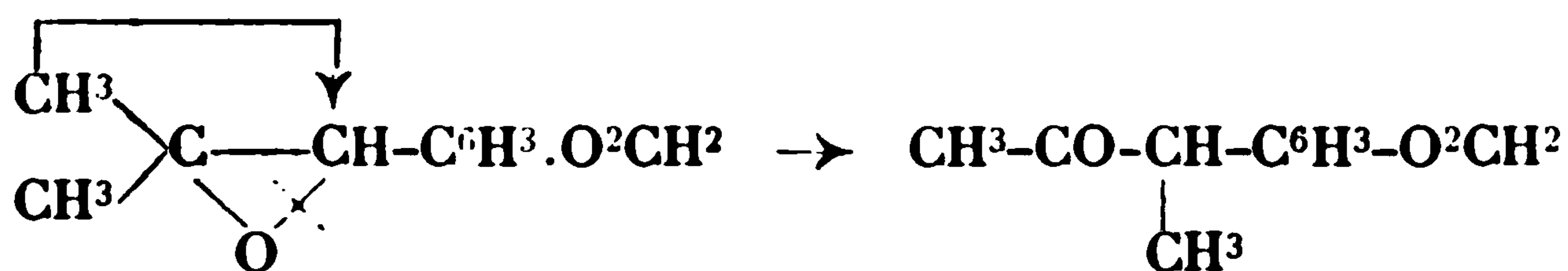
La capacité affinitaire relative du radical pipéronyle considérée par rapport à celles du phényle et des principaux autres radicaux cycliques, a pu être déterminée en recourant aux méthodes antérieurement décrites : isomérisation des oxydes d'éthylène, déshydratation des α-glycols, fixation de IOH sur les liaisons éthyléniques. Cette comparaison a été tantôt directe, tantôt indirecte.

I. *Comparaison directe.* — L'isomérisation de l'oxyde de phényl-pipéronyl-éthylène par simple distillation fournit le pipéronylbenzoylméthane, ce qui montre que la rupture de l'oxygène pontal a eu lieu du côté du radical pipéronyle, d'où capacité affinitaire de ce radical supérieure à celle du phényle :



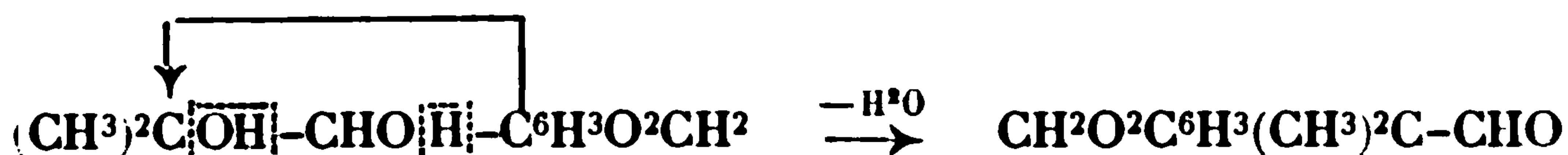
$$C^6H^5\text{-}CH\text{—}CH\text{-}C^6H^3O^2CH^2 \text{ (pont O) } \rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^3O^2CH^2$$

II. *Comparaison indirecte* — Cette étude a été effectuée en comparant le pipéronyle à deux radicaux méthyles dont on sait que la capacité affinitaire est supérieure à celle du phényle et inférieure à celle de l'anisyle. L'oxyde de pipéronyle-diméthyléthyène s'isomérise en pipéronylbutanone, d'où rupture de l'oxygène du côté pipéronyle et capacité affinitaire de ce radical supérieure à celle de deux méthyles et par conséquent à celle du phényle :



De même le pipéronyldiméthyléthylène additionne IOH en donnant $(CH^3)^2CI.CHOH.(C^6H^3O^2CH^2)$ d'où fixation de OH du côté pipéronyle et, par conséquent, capacité affinitaire de ce radical supérieure à celle de deux méthyles; comme dans la comparaison directe, on peut, de ces deux faits, déduire que la capacité affinitaire du pipéronyle est supérieure à celle du phényle. Elle tend à se rapprocher de celles de l'anisyle, du tolyle et de l'orthométhoxyphényle précédemment étudiés. On peut donc écrire : Anis., *o*-méthoxyphén., pip., tol. $>$ $2CH^3$ $>$ phényle.

Par contre, dans la déshydratation du glycol correspondant, on obtient le pipéronylpropanal, avec départ de l'oxhydryle tertiaire et migration du pipéronyle :



Il s'ensuit que c'est l'oxhydryle tertiaire qui s'élimine et que les deux méthyles l'emportent sur le pipéronyle. On a donc : Pipéronyle $<$ $2CH^3$ $<$ Anisyle.

En résumé on peut conclure que la capacité affinitaire du pipéronyle est supérieure à celle du phényle et inférieure à celle de l'anisyle, quoique probablement assez voisine de celle-ci.

Sur la formation des benzoïnes substituées dissymétriques.

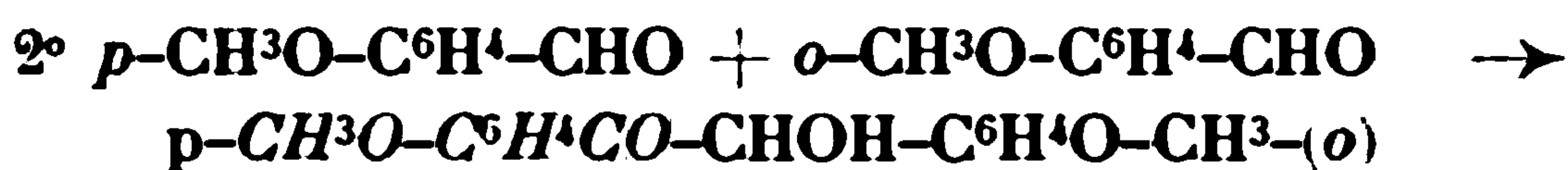
M. Tiffeneau, au nom de Mlle Jeanne Lévy et au sien, expose ce qui suit :

Dans la formation des benzoïnes R.CHOH.CO.R à partir des aldéhydes R.CHO, la nature du radical R n'est pas indifférente. On sait depuis longtemps que seuls les aldéhydes cycliques Ar.CHO, dont le radical Ar est à forte capacité affinitaire, donnent lieu à cette formation; encore, parmi ceux-ci, un certain nombre doivent-ils être exceptés soit parce que possédant des groupes substituants de caractère acide OH, NO^2 (Ekecrantz et Ahlquist, 1908), soit parce que le radical Ar est de faible capacité affinitaire comme dans $(CH^3)^2N.C^6H^4.CHO$ (Staudinger, 1911). Toutefois, si ce dernier aldéhyde est incapable de se combiner à lui-même pour donner une benzoïne symétrique, il peut se combiner à un aldéhyde Ar.CHO dont le radical Ar est à forte capacité affinitaire comme $C^6H^5.CHO$, on obtient en effet dans ce cas une benzoïne dissymétrique unique $C^6H^5.CO.CHOH.C^6H^4N(CH^3)^2$ dans laquelle on constate que le carbonyle est placé à côté du C^6H^5 ce qui montre la plus grande mobilité de l'hydrogène du CHO de la benzaldéhyde (Staudinger). De même et condensant simultanément les aldéhydes

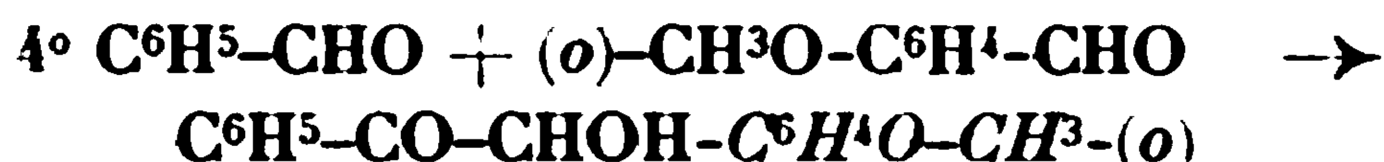
anisique et benzoïque, il y a formation d'une benzoïne dissymétrique unique avec carbonyle placé près du radical à plus forte capacité affinitaire, anisyle, ce qui prouve que c'est l'hydrogène de l'aldéhyde anisique qui a émigré vers la benzaldéhyde (Mc Kenzie, Luis, Tiffeneau et Weill, 1929). Les recherches actuelles ont non seulement confirmé ce dernier fait, mais montré que dans d'autres condensations on obtient des résultats analogues ce qui prouve l'influence spéciale exercée par les radicaux en jeu.

I. *Formation d'une benzoïne dissymétrique unique.* — (Les radicaux dont la plus forte capacité affinitaire est connue ont été soulignés) :


1° Pipéronal + benzaldéhyde → CH^2O^2-C^6H^3-CO-$CHOH$-C^6H^5


2° p-CH^3O-C^6H^4-CHO + o-CH^3O-C^6H^4-CHO →
p-CH^3O-C^6H^4CO-$CHOH$-C^6H^4O-CH^3-(o)


3° Furfurol + benzaldéhyde → C^4H^3O-CO-$CHOH$-C^6H^5


4° C^6H^5-CHO + (o)-CH^3O-C^6H^4-CHO →
C^6H^5-CO-$CHOH$-C^6H^4O-CH^3-(o)

Seule cette dernière réaction ne concorde pas avec les précédentes puisque la capacité affinitaire du radical ortho-méthoxyphényle est généralement considérée comme supérieure à celle du phényle.

II. *Formation des deux benzoïnes dissymétriques isomères.* — Dans deux cas, pipéronal et anisaldéhyde, d'une part, benzaldéhyde et métaméthoxybenzaldéhyde, d'autre part, on a obtenu les deux benzoïnes isomères Ar.CO.CHOH.Ar' et Ar.CHOH.CO.Ar' mais dans le premier cas avec prépondérance de $CH^3O.C^6H^4.CHOH.CO.C^6H^3O^2CH^2$.

SÉANCE DU VENDREDI 12 JUILLET 1930.

Présidence de M. Delépine, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Fumio Hirata, Mme Blanquet.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Marcel David, ingénieur-chimiste à la Société anonyme Vulliod Ancel, 10, rue Barrême, à Lyon, présenté par MM. P. Sisley et A. Morel.

M. André Kling, chimiste à la Parfumerie Houbigant, 141, avenue du Roule, à Neuilly (Seine); présenté par MM. Fourneau et Tréfonel.

M. Henri DEBONO, pharmacien de 1re classe à Bone (Algérie), présenté par MM. JAVILLIER et MARCELET.

Deux plis cachetés ont été déposés, le 1er (n° 536) a été déposé par la Société PROGIL à la date du 28 juin 1930; le 2e (n° 537), par M. E. ANDRÉ à la date du 4 juillet 1930.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Du formol au saccharose : *la synthèse des hexobioses*, par E. CATTELAIN.

Essences naturelles et parfums, de R. DELANGE (*Editeur :* Armand COLIN).

Aperçu abrégé d'évolution de nos idées sur les éléments chimiques, les atomes et les molécules (en russe), de J. MIKAILENKO.

M. le Président informe la Société de la mort de notre collègue E. SCHLŒSING, membre de l'Institut.

M. DUBRISAY rappelle, en quelques mots, les travaux du défunt.

Transparence dans l'U. V. des groupements CH^3 et CH^2.

Afin de déterminer l'influence des groupes CH^3 et CH^2 sur l'absorption des composés organiques, Mme RAMART-LUCAS, Mlle BIQUARD et M. GRUNFELD ont mesuré l'absorption dans des séries homologues. L'étude faite sur les acides : formique, acétique, butyrique, isobutyrique, hexanoïque, octanoïque, laurique, myristique, palmitique et stéarique a permis de constater que, contrairement à ce qui semblait admis, les courbes d'absorption de ces acides ne se déplacent pas vers le visible à mesure que leur poids moléculaire augmente. La position de toutes ces courbes est sensiblement la même, alors que le poids moléculaire des acides varie de 46 à 282; c'est l'acide formique qui est le plus absorbant. Pour atteindre ce résultat il a fallu apporter le plus grand soin à débarrasser les acides fournis par le commerce d'impuretés absorbantes. La difficulté a été telle que pour certains d'entre eux on a dû en faire la synthèse. Il a été également constaté que l'acétophénone, la propiophénone et la laurophénone ont la même absorption alors que le P. M. varie de 120 pour l'acétophénone à 258 pour la laurophénone. Ces résultats ainsi que ceux obtenus dans différentes autres séries permettent d'énoncer la loi suivante :

Les groupements CH^3 et CH^2 sont transparents par l'U. V. jusqu'à 2100 Å et par suite, dans une série homologue, le poids moléculaire n'intervient pas dans l'absorption.

Configuration des molécules dans l'espace.

I. — *Influence réciproque des groupements C^6H^5 et COOH. Absorption dans l'U. V. des acides $C^6H^5.(CH^2)^n.COOH$ et de leurs*

éthers. L'étude des diacides HOOC.$(CH^2)^n$.COOH a montré que la courbe d'absorption de composés possédant deux chromophores ne se déplace pas toujours dans un même sens à mesure qu'un plus grand nombre de C les sépare dans la molécule (Mmes Ramart et F. Salmon-Legagneur). Ces résultats ne s'expliquent que s'ils sont dus à une variation de la distance absolue des chromophores dans l'espace. On pouvait se demander si un enroulement de la molécule ne serait ainsi mis en évidence que dans le cas où les chromophores ont une action chimique mutuelle.

L'étude de l'absorption des acides C^6H^5.$(CH^2)^n$.COOH et de leurs éthers, faite par Mme Ramart-Lucas et M. Hoch, a montré qu'il n'en est rien. On constate, en effet, que la partie des courbes correspondant aux basses fréquences ainsi que les maxima varient très peu et que les minima diminuent graduellement à mesure que un, deux, trois, quatre C séparent le phényle du carboxyle. Lorsque cinq carbones séparent les deux chromophores, l'allure de la courbe change, elle est reculée vers le visible pour les basses fréquences et le minimum s'élève en prenant une valeur voisine du minimum de l'acide phénylacétique. Les éthers-sels de ces composés se comportent de façon identique.

II. — *Influence réciproque des groupements C^6H^5 et CH.$(COOH)^2$, absorption de l'U. V. des acides C^6H^5.$(CH^2)^n$.CH.$(COOH)^2$ et de leurs éthers*. Mme Ramart et M. Hoch ont constaté que l'introduction, dans les acides précédents, d'un deuxième COOH en a vis-à-vis du premier ne change rien à l'allure général du phénomène: *n* variant de 0 à 3 la partie des courbes correspondant aux fréquences ainsi que les maxima occupent des positions très voisines et seuls les minima diminuent graduellement. Lorsque cinq atomes de C séparent le phényle des carboxyles, la courbe est reculée vers le visible pour les basses fréquences et le minimum s'élève en prenant une valeur voisine de celui de l'acide phénylmalonique. La seule différence entre les deux séries réside dans la valeur des minima qui est plus élevée pour les acides maloniques. (Le minimum de l'acide phénylmalonique est plus élevé que celui de l'acide phénylacétique.)

III. — *Influence réciproque des groupements C^6H^5. Absorption des carbures C^6H^5.$(CH^2)^n$.C^6H^5*. Dans cette série encore, Mme Ramart et M. Hoch ont constaté que la courbe d'absorption ne se déplace pas dans un même sens à mesure que les deux groupes C^6H^5 sont séparés par un nombre croissant de C.

Il semble donc établi qu'il faut envisager une action réciproque des chromophores sans que soit nécessaire une action chimique. Une interprétation physique de ces faits a été donnée récemment par M. Lucas : il considère le couplage électrique qui s'exerce entre les résonateurs électroniques portés par les chromophores et montre qu'il est possible d'évaluer l'influence de leur distance et l'ordre de grandeur du déplacement des bandes d'absorption. On peut au reste concevoir qu'une influence chimique se superpose à l'influence électrique.

Influence réciproque des groupements C^6H^5 et $C\lessgtr^{C^4H^9}_{(COOH)^2}$

Absorption des acides $C^6H^5.(CH^2)^n.C\lessgtr^{C^4H^9}_{(COOH)^2}$.

Mme Ramart et M. Dolique ont étudié les quatre premiers termes de cette série ($n = 0$, 1, 2 et 3). L'absorption dans l'ultra-violet de ces acides est très peu différente de celle des acides précédents. On remarque seulement que le minimum de l'acide butylphénylmalonique est très peu accusé et que sa valeur est plus élevée que celle du minimum de l'acide phénylmalonique.

Méthode de préparation de dérivés β-naphtaléniques.

M. A. Barbot expose ce qui suit :

L'application de la réaction de Friedel et Craft à la tétraline conduit à des dérivés β-tétrahydronaphtaléniques facilement transformables en les dérivés naphtaléniques correspondants par déshydrogénation au soufre.

L'emploi du bromure d'aluminium anhydre au lieu du chlorure dans la préparation des carbures permet d'améliorer notablement les rendements obtenus par Bœdtker et Rambech. Ce catalyseur permet l'obtention du méthyltétrahydronaphtalène.

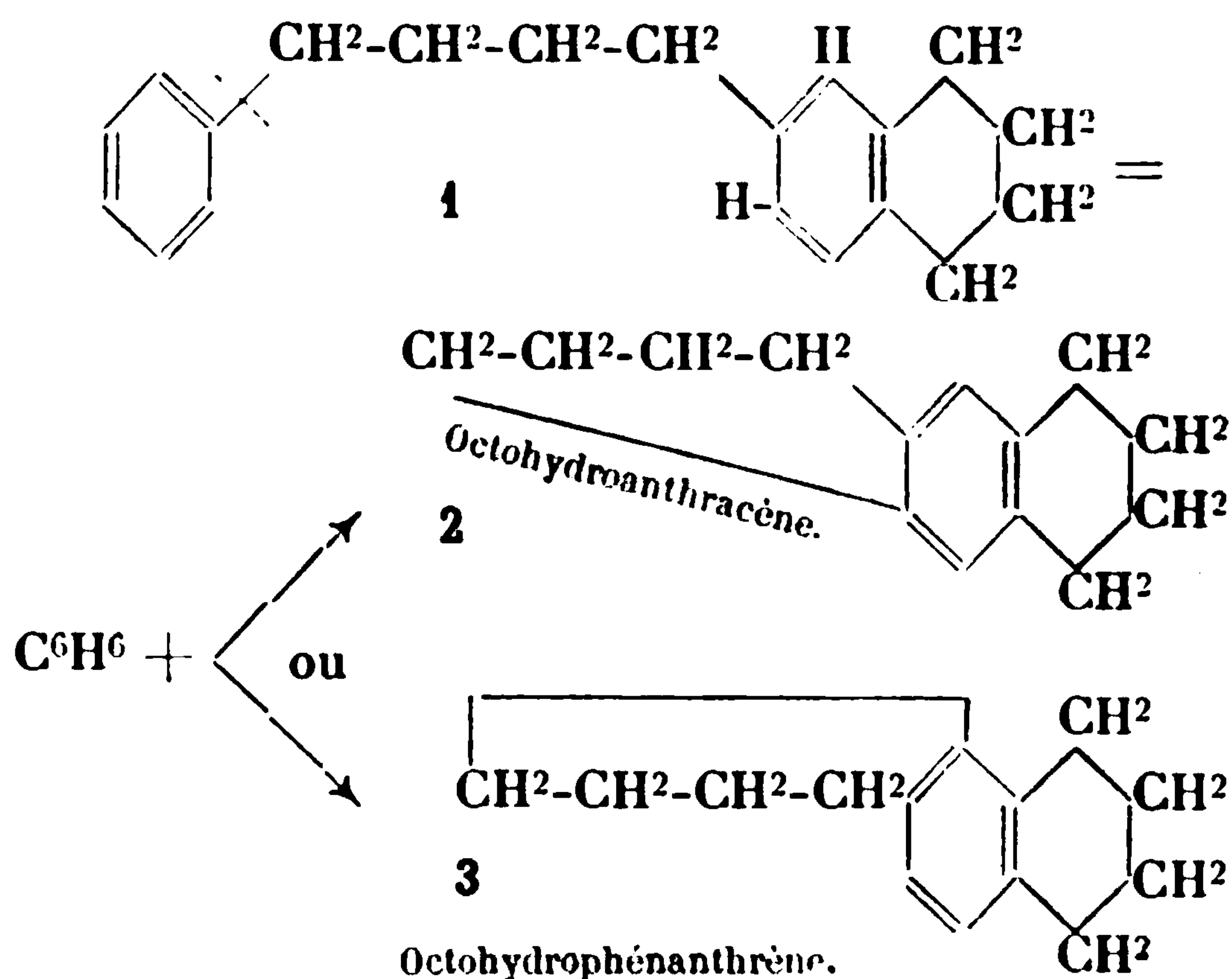
Les méthyl, éthyl, propyl, isopropyl, phényltétrahydronaphtylcétones dont le premier et le dernier terme étaient décrits ont été préparées et déshydrogénées en cétones naphtaléniques correspondantes.

Il a été vérifié que tous les composés obtenus étaient bien des dérivés β : par leur point de fusion ou celui de leurs picrates pour les carbures et par leur point de fusion et celui de leurs oximes ou semicarbazones pour les cétones. Les résidus de cristallisation des cétones ne contiennent pas de dérivé α. Le rendement de la condensation est de 35 à 70 0/0 pour les carbures, 50 à 60 0/0 pour les cétones ; celui de la déshydrogénation de 70 à 75 0/0 pour ces deux classes de corps.

Les réactions de Blanc et de Sommelet donnent à la fois les deux chlorures $C^{10}H^{11}CH^2Cl$ α et β inséparables par distillation. Les nitriles $C^{10}H^{11}CH^2CN$ peuvent être séparés par cristallisation fractionnée et déshydrogénés.

L'étude de la condensation de la tétraline par $AlCl^3$, réaction secondaire du Friedel-Craft a montré qu'il se forme intermédiairement du chlorure de phénylbutyle $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.Cl$ non isolable, mais dont la présence est prouvée par sa transformation sous l'action du benzène, en diphénylbutane-α.δ, conduisant ainsi à une méthode simple de préparation de ce corps.

Le mécanisme de la formation du chlorure de phénylbutyle, sa réaction normale sur la tétraline conduisant au phénylbutyltétrahydronaphtalène (1) et la coupure de ce composé par $AlCl^3$ donnent l'explication de la formation des octohydrophénanthrène (2) et octohydroanthracène (3) et du benzène par action de $AlCl^3$ sur la tétraline. Résultat concordant avec celui de Schröter :



M. BARBOT présente à la Société une pince pour support universel permettant un serrage instantané. La description en paraîtra au *Bulletin*.

Sur quelques propriétés des métaux écrouis et électrolytiques.

M. GUICHARD, en son nom et ceux de MM. CLAUSMANN, BILLON et LANTHONY, expose ce qui suit :

La variation de dureté en fonction de l'écrouissage a été étudiée pour les principaux métaux et alliages monétaires : nickel, bronze des monnaies, bronze d'aluminium, bronze de nickel, argent-cuivre, or-cuivre. Les échantillons ont été laminés de l'épaisseur de 20 mm. à celle de 2 mm. Les courbes de dureté en fonction de ces déformations montrent que la dureté croît beaucoup plus vite pour le nickel et les bronzes que pour les argent-cuivre ; ces derniers ne peuvent acquérir qu'une dureté maxima de 130 unités Brinnel tandis que le nickel pur monte à plus de 200.

Il a été constaté que, pour les alliages d'argent, la dureté finale est indépendante de la marche suivie pour produire l'écrouissage. D'autre part, les courbes d'écrouissage ne sont pas changées si l'on prend un métal coulé au lieu d'un métal recuit, dans le cas du cuivre, de l'argent, du cuivre-nickel et, au contraire, deux courbes différentes ne tendant pas vers la même limite sont obtenues avec les cuivre-argent coulés ou recuits.

La principale conclusion à tirer de ces mesures est que le nickel se recommande particulièrement comme métal monétaire et que la dureté des monnaies étant sous la dépendance de l'écrouissage qu'elles subissent par la frappe, il y a lieu de se préoccuper de la forme des courbes d'écrouissage lorsqu'on établit la gravure d'une nouvelle monnaie.

Le problème de la dureté des métaux électrolytiques se rattache tout naturellement à celui de l'écrouissage. Les métaux électroly-

tiques sont remarquablement durs. On a cherché à préciser le rôle des gaz qu'ils renferment. Le résultat essentiel de cette étude est que : soit pour le nickel, soit pour le fer électrolytique, le départ de l'hydrogène par recuit dans le vide se fait intégralement avant que la dureté commence à diminuer. La dureté des métaux électrolytiques étudiés n'est donc pas due à la présence d'hydrures hypothétiques durs et cassants, selon l'opinion actuellement admise. Il faut chercher l'explication de cette dureté exceptionnelle uniquement dans la finesse de la structure cristalline que présentent ces métaux.

Une propriété curieuse a été mise en évidence sur le nickel électrolytique : ce métal recuit dans le vide subit une variation considérable de volume; sa densité passe de 8,9 à 8,1. Il est vraisemblable que des traces de vapeur d'eau se forment par l'action de l'hydrogène sur de petites quantités d'oxyde, cette action étant possible dès 220°; la vapeur d'eau comprimée produit un gonflement progressif du métal chauffé; la métallographie confirme cette explication. Le fer électrolytique ne subit pas de variation de volume car son hydrogène se dégage entièrement au-dessous de 300°, tandis qu'il serait nécessaire d'obtenir au moins 330° pour commencer à réduire les traces d'oxyde qu'il peut contenir.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 JUIN 1930.

Présidence de M. Sisley, *président*.

Etude spectrophotométrique de l'ion cupripyridique en solution aqueuse.

MM. Auméras et Tamisier exposent ce qui suit :

Certaines bases azotées agissent sur les solutions de sels cuivriques en les faisant virer au bleu. Ce changement de coloration indique la formation d'ions complexes.

Il a paru intéressant aux auteurs d'étudier par la « Méthode spectrophotométrique » (1), l'influence de certains substituants de l'azote sur la stabilité du complexe engendré

Ce travail a commencé par l'étude du système pyridine-nitrate de cuivre. La précipitation de l'hydroxyde cuivrique était empêchée en ajoutant du sulfate de pyridine au milieu réactionnel. Ce sel intervenait à raison de 10 gr. par litre. La région spectrale utilisée se trouvait dans l'orangé ($\lambda = 0,61\ \mu$).

(1) P. Job, *Ann. Chim.*, 1928 (10), t. 9, p. 113.

L'étude des mélanges équimoléculaires permet de fixer la formule de l'ion complexe, soit : $[CuPy^4]^{++}$ et celle des mélanges non équimoléculaires, la constante d'équilibre :

$$K_{18^\circ} = \frac{CCu^{++} . C^4Py}{C[CuPy]^{++}} = 3,1 . 10^{-4}$$

Les auteurs ont également étudié le système pyridine-suifate de cuivre. La précipitation de l'hydroxyde de cuivre était empêchée soit par le sulfate de pyridine, soit par le sulfate d'ammoniaque, la substitution d'un de ces sels à l'autre ne paraissant pas avoir d'action sur l'équilibre, ainsi que le montrent les chiffres obtenus pour la constante.

Ils ont mis en évidence l'existence de l'ion cupripyridique et fixé l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre :

$$R_{18^\circ} = \frac{CCu^{++} . C^4Py}{C[CuPy^4]^{++}} = 4,6 . 10^{-5}$$

Le sulfate cupripyridique a été déjà isolé à l'état cristallisé par Jörgensen (2), par action de deux réactifs concentrés.

En résumé les auteurs ont :

1° Mis en évidence le complexe : $(NO^3)^2(CuPy^4)$ et déterminé sa stabilité ;

$$K_{18^\circ} = 3,1 . 10^{-4}$$

2° Vérifié par une méthode physico-chimique l'existence de : $(SO^4)(CuPy^4)$ et fixé sa stabilité : $K_{18} = 4,6 . 10^{-5}$;

3° Montré que lorsque l'azote devient de plus en plus substitué, la stabilité du complexe cupriazoté diminue ;

4° Constaté le fait déjà connu, savoir que l'affinité d'une base pour l'ion cuivre augmente quand on passe du nitrate au sulfate ;

5° Montré que l'équilibre :

Sulfate de cuivre polymérisé $\rightleftarrows$ sulfate de cuivre moléculaire en présence de pyridine est fortement déplacé vers la droite. Ceci résulte du fait que les valeurs pour K sont assez voisines les unes des autres.

Comparaison entre les pouvoirs tampons du glycocolle et de la glycylglycine.

Dans son exposé, fait au nom de Mlle Watremez et au sien. M. Fromageot montre que les différences que l'on obtient dans les dosages du groupe NH^2 des polypeptides et des acides aminés par la méthode de Sœrensen, dosages qui donnent toujours des chiffres trop faibles pour les polypeptides, sont dues au pouvoir tampon considérable des polypeptides. Il indique la modification à apporter pour avoir des résultats exacts dans tous les cas. Une note paraîtra aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*.

(2) *Journ. für prakt. Chem.*, 1886, n° 33, p. 503.

Action de la lumière ultra-violette sur l'acide diméthylpyruvique.

M. Fromageot indique que la lumière ultra-violette, en présence de O^2 dissous, agissant sur l'acide diméthylpyruvique quand celui-ci est sous une forme à double liaison (forme III), provoque l'apparition d'un système oxydant. Il précise quelques-unes des conditions du phénomène. Une note paraîtra aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.*

MM. Grignard et Dœuvre ont entrepris l'étude de la constitution d'un composé nouveau, isolé dans l'essence de menthe italienne par Caries et Parraud (*La Parfumerie moderne*, 1929, p. 615).

Les auteurs ont utilisé un échantillon obligeamment offert par ces chimistes et sont arrivés aux résultats suivants : le corps inconnu possédait les constantes ci-après :

$Eb_{11} = 82\text{-}83°$; $D_4^{17,6} = 0,965$; $n_D^{17,6} = 1,4833$; $\alpha_D^{17} = +88°$ (1 dm.).

L'analyse élémentaire a donné : $C = 79,5$; $H = 9,6$; la détermination du poids moléculaire, par cryoscopie acétique, a indiqué : 156.

Le corps nouveau répond à la formule $C^{10}H^{14}O$, il ne réagit pas avec les organomagnésiens et fixe 4 atomes de Br; il donne lieu à la fixation d'une seule molécule d'ozone et ne produit pas d'acétone après hydrolyse de l'ozonide formé.

Il ne contient ni fonction méthoxyle, ni fonction acétal. La constitution probable est celle d'un oxyde interne.

Les auteurs poursuivent leurs recherches pour essayer de déterminer la constitution de ce composé.

MM. P. Sisley et M. David ont trouvé dans l'emploi du vert direct B un nouveau réactif très sensible du cuivre.

Les solutions de vert direct B, chauffées vers 90° pendant un temps suffisant, en présence de sels de cuivre, virent du vert bleu au rose violacé.

Cette réaction, très sensible, peut servir à caractériser le cuivre à l'état de traces.

Le p_H du milieu de la réaction doit être compris entre 6 et 9. En milieu acide la réaction est empêchée, en milieu fortement alcalin la coloration obtenue est plus brune.

Le rapport du vert direct B au cuivre peut varier de 5 à 50 et même 100; au-dessous du rapport 5, le vert direct B est précipité par le cuivre.

La sensibilité de la réduction est de l'ordre de 1/10.000.000.

Les cations, autres que Cu, donnent des précipités variables suivant leur nature. La présence de ces cations, tels que Fe, Cr, en même temps que Cu, peut masquer la réaction. Il en est de même avec les colloïdes tels que le savon et la colle; en présence de ces derniers, il faut rechercher le cuivre dans les cendres.

Cette réaction, d'une sensibilité presque comparable à celle de Cazeneuve à la diphénylcarbazide, semble plus caractéristique du cuivre.

M. Heilmann expose ce qui suit :

Tout récemment (*J. chem. Soc.*, mai 1930, p. 909-911 et 917-919) Eccott et Linstead ont isolé les deux dérivés cristallisés dont Locquin et Heilmann avaient antérieurement signalé la formation dans l'action de la semicarbazide sur l'isobutylidène-acétone (*Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 833-835, et 1929, t. **45**, p. 1124).

Eccott et Linstead considèrent ces deux dérivés comme étant les semicarbazones des deux formes stéréochimiques *cis* (semicarbazone fondant à 160°) et *trans* (semicarbazone fondant à 126°) de l'isobutylidène-acétone.

Le point de fusion de la semicarbazone de l'isomère *cis* est donc très voisin de celui (P. F. 164°) de la semicarbazone de la cétone provenant de l'hydrolyse des portions supérieures de la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline, cétone que Locquin et Heilmann avaient déjà caractérisée comme étant l'isomère β-γ de l'isobutylidène-acétone et dont Eccott et Linstead viennent de refaire la synthèse. Cette cétone serait, en outre, susceptible de se former par isomérisation de l'isobutylidène-acétone *trans* au moyen de l'acide sulfurique.

Le rapprochement de ces remarques constitue pour M. Heilmann une confirmation nouvelle de la production simultanée, dans la condensation alcaline de l'isobutanal avec l'acétone, de cétones éthyléniques α-β et β-γ isomères. Il résulte également tant des observations d'Eccott et de Linstead que de celles de M. Heilmann, qu'il est présentement impossible d'énoncer une règle absolue permettant d'obtenir l'une ou l'autre des formes *cis* et *trans* de l'isobutylidène-acétone suivant que l'on passe ou que l'on ne passe pas par l'intermédiaire du cétol correspondant.

Dans un exposé plus détaillé, M. Heilmann reviendra sur les quelques points qui précèdent. Il pense d'ailleurs poursuivre ses recherches relatives à l'énol de l'isobutylidène-acétone, énol dont la présence pourrait changer le mode d'action de l'isobutylidène-acétone. D'autre part, dans un domaine voisin de celui exposé ci-dessus, M. Heilmann a déjà rassemblé plusieurs observations concernant les semicarbazones de l'isoamylidène-acétone dont il croit pouvoir également isoler les deux formes *cis* et *trans*.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 3 JUILLET 1930.

Présidence de M. Mousseron, *vice-président.*

Dosage du fluor à l'état de fluorure de calcium.

MM. E. Carrière, G. Rouanet et G. Janssens, exposent ce qui suit :

Le fluorure de calcium donne un précipité plus compact et plus

facilement liltrable en milieu alcalin qu'en milieu acide. C'est sur cette observation de M. M. Auméras (Thèse de Doctorat. Contribution à l'étude des équilibres ioniques. Décembre 1925), que MM. Carrière et Rouanet ont basé leur nouvelle méthode, pondérale, directe, de dosage du fluor, sans emploi d'une quantité déterminée de carbonate de sodium, pour précipiter en même temps du carbonate de calcium, conformément à la méthode classique de Berzélius-Rose. (Année 1818, Treadwell. Analyse quantitative, p. 437.)

On dissout dans une capsule de platine 0gr,4 de fluorure alcalin, dans 25 cc. d'eau distillée. On ajoute 5 cc. d'ammoniaque et 10 cc. d'une solution de chlorure de calcium à une demi molécule-gramme par litre. On fait bouillir, on laisse reposer quelques minutes, on décante sur un filtre, puis on lave plusieurs fois par décantation dans la capsule de platine, avec 15 cc. d'eau distillée additionnée d'un cc. d'ammoniaque, jusqu'à ce que quelques gouttes de filtrat ne se troublent plus par le nitrate d'argent en solution nitrique. On fait passer le précipité sur le liltre, on le sèche, on le calcine. Précision, 0,5 0/0.

On peut aussi contrôler la méthode par le dosage de l'excès de calcium qui se retrouve dans le filtrat. Il suffit d'utiliser la méthode classique volumétrique par l'acide oxalique en excès et le titrage en retour au permanganate.

Pour montrer que cette méthode pouvait être couramment employée, MM. Carrière et Janssens l'ont appliquée à des mélanges de fluorures et de chlorures alcalins. Ces derniers étaient éliminés et séparés du précipité de fluorure de calcium, par de nombreux lavages par décantation, à l'eau distillée ammoniacale, en capsule de platine.

Précision : 0,6 0/0.

Puis ces auteurs l'ont appliquée à des mélanges de fluorures alcalins et de sels ferriques et d'aluminium. L'alumine et l'hydrate ferrique sont précipités par l'ammoniaque en capsule de platine, jusqu'à ce que l'absence de fluorure dans les eaux de lavage soit reconnue au chlorure de calcium. La filtration est pratiquée sur un entonnoir de platine ou en verre paraffiné, en ayant soin dans ce dernier cas de refroidir préalablement la solution à filtrer.

Le filtrat est concentré ; l'ammoniac s'élimine et un peu d'alumine précipite. On sépare par filtration ce petit dépôt d'alumine, qui est convenablement lavé. Sur le filtrat, on pratique le dosage du fluor, sous forme de fluorure de calcium, suivant la méthode précédemment indiquée.

Le fluor a été dosé dans des solutions renfermant 0gr,5 de fluorure de sodium pur exactement pesé et 0gr,2 environ de sels d'aluminium et de fer.

Précision : 1 0/0.

Sur un microdosage du fer.

M. Mousseron et Mlle Cros exposent un nouveau procédé de microdosage du fer en vue d'effectuer des recherches biochi-

miques sur le sang, divers liquides de l'organisme et certains organes hématopoïétiqnes. Le fer trivalent est précipité à l'état de ferrocyanure ferrique, celui-ci, lavé par centrifugation et décantation avec une solution de NO^3K à 5 0/0 de façon à détruire le sol de bleu de Prusse, est ensuite traité par l'un des deux procédés qui suivent selon que l'on désire transformer l'azote en N ammoniacal ou en N cyanhydrique :

1° Le précipité est chauffé dix minutes avec 3 cc. de SO^4H^2 concentré pur; l'azote se transforme intégralement en azote ammoniacal sans aucun dégagement de HCy; la solution alcalinisée par une solution concentrée de soude est introduite dans l'appareil Parnas-Wagner et l'ammoniaque entraînée par un courant de vapeur d'eau et titrée alcalimétriquement.

La formule $Fe^3(CN^{18})Fe^4$ montre qu'à 18 N correspondent 4 Fe, d'où chaque cm^3 de SO^4H^2 $n/100$ saturé par l'N ammoniacal combiné à l'état de bleu de Prusse, équivaut à $0^{mgr},124$ Fe.

2° Le ferrocyanure ferrique précipité est traité par 2 cc. NO^3Ag $n/20$ et X gouttes d'ammoniaque, puis chauffé à l'ébullition; l'hydrate de fer est ensuite dissous dans XX gouttes NO^3H qui insolubilisent simultanément le cyanure d'argent; après refroidissement, on détermine l'excès d'argent par la méthode Vohlard-Charpentier à l'aide de NH^4CNS $n/100$.

Les diverses réactions d'équivalence montrent en définitive que chaque cm^3 de NO^3Ag $n/100$ combiné à l'état de cyanure, correspond à $0^{mgr},124$ Fe. Ces deux méthodes fournissent des résultats exacts; les chiffres suivants le prouvent :

Fe mis en expérience en mgr.	Fe trouvé en mgr.
1,20	1,18
1,00	0,98
0,50	0,48
0,30	0,28
0,20	0,19

Cette microméthode a été appliquée au sang, celui-ci étant calciné au rouge naissant et les cendres traitées par HCl; les résultats suivants ont été obtenus :

	mgr.	
Sang A, 95 0/0 HbO (Gowers).....	0,459	Fe par cm^3
Sang A + $0^{mgr}3$ Fe................	0,765	—
Sang B, 75 0/0 HbO..............	0,359	—
Sang B + $0^{mgr}3$ Fe................	0,657	—

Ces chiffres montrent donc à la fois la sensibilité et la précision de ce nouveau procédé.

La méthode que nous préconisons n'est pas spécifique du fer, le ferrocyanure de potassium précipitant Mn, Cu, Zn, Ni...; cependant nous croyons pouvoir l'appliquer dans la plupart des recherches biochimiques et en particulier au sang, ces métaux étant en proportion négligeable par rapport au fer; au reste,

d'antres procédés de microdosage du fer, notamment celni basé snr la précipitation par le β-nitroso-naphtol, ne possèdent pas nne pins grande spécificité.

Cependant, au cas où ces métaux (Mn, Cu, Zn, Ni...) se trouvent en proportion assez importante par rapport au fer, on peut traiter la solution chlorhydrique des cendres par un léger excès d'ammoniaque; l'hydrate ferrique ainsi formé est lavé par centrifugation et décantation, et après dissolution dans HCl, on insolubilise le fer à l'état de ferrocyanure ferrique et on poursuit le microdosage selon l'un des 2 modes précédents.

Evolution de la tourne dans les cuves en ciment.

M. Fonzes-Diacon expose ce qui suit :

Dans un article intitulé « Soignons nos vins », signé par un des plus réputés œnologues de la région méridionale, on peut lire : « C'est en effet *dans le fond* des récipients vinaires que vivent le plus souvent des microbes filiformes qui causent la Pousse ou la Tourne. »

Pasteur avait, le premier, signalé la présence constante dans les lies des ferments de la Tourne, microbes des plus dangereux pour la conservation des vins, dont la présence dans le *fond des foudres* justifie pleinement l'usage consacré des soutirages séparant, à époques déterminées, le viu limpide et sain de ses lies si dangereuses.

Et il était admis jusqu'ici que les choses devaient toujours se passer ainsi quelle que soit *la nature des récipients vinaires.*

Or, en juillet 1926 (1), je communiquais à l'Académie d'agriculture une note où je signalais qu'un vin contenu dans une cuve en ciment présentait, dans sa partie supérieure, tous les caractères organoleptiques des vins tournés et tous les caractères chimiques des vins mouillés, alors que l'échantillon prélevé à $0^{m},80$ était parfaitement normal.

J'attribuais, à cette époque, l'évolution de la tourne du haut au bas de la cuve, contrairement aux données admises à ce jour, à ce que le vin avait attaqué le revêtement de la cuve plus fortement à sa partie supérieure, moins protégée par le revêtement de plâtre et son acidité tartrique diminuant en ce point, les ferments de la tourne y avaient proliférés fortement donnant au vin surnageant les *apparences d'un vin mouillé.*

Mais j'ai pu, cette année encore au moment des chaleurs de juin, examiner le vin renfermé dans cette même cuve dont la construction remonte à une trentaine d'années et dont la paroi doit, par suite, être revêtue d'une couche protectrice de tartrate de chaux.

Trois échantillons ont été prélevés à différentes hauteurs dans cette cuve parfaitement pleine, depuis plusieurs mois; l'échantilon

(1) *Annales des falsifications* : l'Indice de tartre dans les vins accidentellement anormaux, 1926.

de surface était très brillant, alors que les deux échantillons du milieu et du fond étaient peu limpides et présentaient, en lumière vive, les stries ondoyantes de la tourne.

A première vue, la maladie paraissait donc évoluer normalement de la partie inférieure renfermant les lies, d'où s'étaient réveillés les ferments de la tourne, jusqu'à la partie supérieure encore non atteinte et très limpide.

A l'analyse, les choses se sont révélées toutes différentes; alors que le haut était le plus altéré, le milieu et le bas étaient bien moins atteints, l'acidité volatile y étant moins élevée et l'acide tartrique plus faiblement détruit par la tourne, y existant en quantité plus grande.

Et si le vin se montrait beaucoup plus brillant à la partie supérieure qu'à la partie inférieure c'est parce que les ferments de la tourne, obéissant aux lois de la pesanteur, tombaient vers le bas de la cuve.

Voici donc une nouvelle observation qui me permet de penser que, dans les cuves en ciment, *la tourne*, contrairement à ce qui se passe dans les foudres, *évolue de haut en bas.*

Analyse	Haut	Bas
Degré alcoolique	9°7	9°8
Extrait	18,26	19,85
Acidité totale	3,82	4,31
— volatile	0,92	0,86
Acide tartrique	2,21	3,25
Potasse totale	4,76	4.74
Indice Fonzes-Diacon	0,46	0,68

Il me paraît qu'une explication peut être donnée de l'inversion de ce phénomène biologique; les cuves en ciment ont des parois latérales de grande épaisseur, par suite très mauvaises conductrices de la chaleur, alors que la paroi supérieure, n'ayant pas à résister à une forte poussée, est bien moins épaisse; il s'en suit que la température extérieure s'élevant au printemps, la chaleur se transmet au vin de haut en bas; l'élévation de température favorise alors le développement de la tourne, dont les filaments endormis par le froid se trouvent dans toutes les anfractuosités des parois, et cette maladie se propage dans le vin de haut en bas au fur et à mesure que l'élévation de température gagne les parties inférieures.

Les cuves qui, trop jeunes, favorisent le développement de la tourne en saturant partiellement l'acide tartrique du vin par leur chaux, ne perdent donc pas ce grave défaut en vieillissant et leur entretien doit toujours les tenir aussi exemptes que possible des ferments de la tourne.

Comme suite à sa communication du 11 décembre 1929, M. Jaulmes présente deux appareils qui réalisent les conditions qui lui ont parues nécessaires pour obtenir un dosage correct des acides volatils du vin (B. S. C. F., n° 2, 1930, p. 146).

1° Appareil construit sans matériel spécial. Un générateur de

vapeur constitué par un ballon en pyrex ou en cuivre de un litre contenant 500 gr. d'eau et 5 gr. de NaOH, qui retient CO^2 et permet, par suite, un virage très net de la phénolphtaléine dans le distillat, produit la vapeur d'eau qui est amenée par un tube au fond d'une fiole de Kjeldahl, servant de barboteur, contenant 20 cc. de vin et $0^{gr},5$ d'ac. tartrique. Les vapeurs chargées d'ac. volatils passent dans une colonne rectificatrice de 60 cm. de haut et $2^{cm},3$ de diamètre, contenant des fragments de tube de verre, puis dans un réfrigérant et le distillat est recueilli dans une fiole de 500 cc. portant un trait limitant 250 cc.; un bec de gaz auxiliaire maintient dans le barboteur le volume du vin à peu près constant. Les tubes d'arrivée et de départ de la vapeur sont articulés au-dessus du barboteur pour faciliter la manipulation. Les acides volatils sont recueillis, pratiquement en totalité, dans 250 cc. de distillat, ce volume étant distillé en 17-18 minutes pour obtenir la condensation du 1/10 de la vapeur, ce qui suffit pour retenir l'ac. lactique contenu dans le vin. Si N est le nombre de cc. de NaOHn/10 nécessaire pour le titrage $0,245x(N - 0,1)$ est l'acidité volatile par litre exprimée en SO^4H^2. Voir pour plus de détails : *Bull. de Pharmacie du Sud-Ouest*, mai 1930, p. 170.

2° *Appareil.* Sur le conseil de M. Filaudeau nous avons adapté l'appareil de Cazenave modifié à notre méthode. Le générateur de vapeur est constitué par un Erlenmeyer de pyrex de 1 l. contenant une solution saline (400 gr. d'eau, 200 gr. NO^3Na, 10 gr. NaOH qui retient CO^2) dans laquelle plonge le barboteur spécial constitué par un tube à essai de 25×3 cm. portant une quarantaine de pointes internes sur sa partie inférieure. Un tube soudé intérieurement conduit la vapeur produite par l'ébullition de la solution saline au fond du barboteur où sont placés 20 cc. de vin. Un manchon de caoutchouc (fragment de chambre de bicyclette) forme joint entre le générateur et le barboteur et fait l'office de soupape de sûreté. La vapeur chargée d'ac. volatils est amenée dans le rectificateur, puis dans le réfrigérant. La distillation des 250 cc. doit être conduite en 20-25 minutes. Cet appareil a l'avantage d'être d'un encombrement réduit et de ne nécessiter qu'une source de chaleur.

Ces deux appareils donnent des résultats identiques et se prêtent facilement au travail en série.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 87. — Nouveaux complexes fluoboriques, par A. TRAVERS et L. MALAPRADE.

INTRODUCTION.

Les fluoborates décrits dans la littérature, ont la formule BF^4M, et ne réagissent que *très lentement* sur les alcalis ; par exemple, l'action de 0 cm³,1 de potasse 0,2*n* sur BF^4K pur en suspension dans l'eau, ou sur $(BF^4)^2Ba$, en solution aqueuse, est pratiquement nulle au bout d'une heure.

Cependant, il nous était arrivé fréquemment d'obtenir, au cours de préparations de BF^4K *faites à froid*, un sel qui parfaitement lavé, réagissait en partie sur la potasse, se comportant comme un mélange de BH^4K et d'un autre corps rapidement décomposable par les alcalis (1).

Le dosage du fluor dans les fluoborates, tel que l'a décrit l'un de nous (2), laisse également prévoir sinon l'existence de nouveaux fluoborates tout au moins l'absence de BF^4H dans un mélange de BO^3H^3 et de FH, *aussitôt après la formation de ce mélange*. Nous n'avons trouvé dans la littérature chimique qu'une seule étude sur le sujet que nous allons développer; elle est due à Abbegg et Herz (3). Ces auteurs ont constaté, par des observations électro-conductimétriques et cryoscopiques, l'évolution lente avec le temps du mélange de BO^3H^3 et de FH ; ils ont suivi cette évolution en titrant le mélange par la soude, avec la phénolphtaléine comme indicateur, d'abord tel quel, puis après addition de mannite ; la différence de lecture entre les deux titrages devait leur donner l'acide borique libre. Remarquons d'abord avec eux que le résultat ainsi obtenu n'est qu'approché, car dans le premier titrage, une fraction non négligeable de l'acide borique entre en jeu ; ensuite, s'il s'est formé un complexe facilement détruit par les alcalis, son acide borique sera compris dans l'acide borique libre.

Ayant ainsi suivi quantitativement l'évolution du mélange, Abbegg et Herz écrivirent diverses équations de réaction possibles et tentèrent de distinguer la bonne par l'obtention d'une constante de vitesse de réaction. Etant données la complexité du milieu, qui renferme à la fois des ions et des molécules (4) de plusieurs acides plus ou moins forts, et l'imperfection de la méthode de mesure, les

(1) Et ceci dans des cas où l'absence de SiF^6K^2 était indiscutable.

(2) A. TRAVERS, *C. R*, 1921, t. 173, p. 836.

(3) ABBEGG et HERZ, *Zt. f. anorg. Chem.*, 1903, t. 35, p. 129.

(4) Ou des ions inactifs, comme on voudra.

auteurs n'arrivent qu'à des conclusions très vagues; c'est à peine s'ils parlent de l'acide fluoborique normal dans leur travail.

Nous avons repris cette étude, tantôt avec des moyens identiques à ceux d'Abbegg et Herz. tantôt avec des moyens différents. Nous sommes d'accord avec eux sur l'allure des phénomènes observés; mais nous serons plus nets dans nos conclusions.

S'il nous a été impossible de fixer avec certitude la formule du nouvel acide fluoborique, nous aurons pu montrer au cours de nos expériences, l'apparition ou la disparition de l'acide fluoborique normal BF^4H, car au lieu de nous borner à une étude purement physicochimique du phénomène. nous avons placé à la base de notre interprétation une propriété chimique bien simple de BF^4K, son inattaquabilité par les alcalis dilués.

Nous allons voir successivement :

1° La transformation avec le temps de BF^4H pur et des fluoborates du type BF^4M, que nous désignerons par les termes d'acide fluoborique et de fluoborates normaux.

2° L'évolution des mélanges d'acides fluorhydrique et borique, et de fluorure de potassium et d'acide borique.

3° Nous renforcerons les résultats obtenus par l'étude de l'action de BO^3H^3 sur F^2HK, et l'explication du mode opératoire imposé pour le dosage du fluor dans les fluoborates normaux.

4° Enfin, nous décrirons deux nouveaux fluoborates, obtenus par deux méthodes bien différentes l'une de l'autre.

I. — Acide fluoborique et fluoborates normaux.

a) *BF^4K*. — Nous l'avons préparé de la façon suivante : on mélange à chaud (50°), dans une capsule de platine, 42 gr. d'une solution de FH pur Merk à 40 0/0, 32 gr. de FK et 17 gr. de BO^3H^3; on obtient immédiatement un précipité invisible dans le milieu où il s'est formé; on le lave sur essoreuse à l'eau chaude (on évite au cours des manipulations tout contact avec des matériaux silicatés).

Au microscope ce précipité noyé dans l'huile de vaseline se montre formé de prismes très allongés, certains étant réunis en « arêtes de poisson »; on le sèche au dessus de SO^4H^2, nous désignons par A cette préparation.

L'eau-mère, évaporée au B.-M., laisse déposer des aiguilles qu'on lave à l'eau froide et sèche comme les précédentes; ce seront les cristaux B.

Enfin, on reprend une partie des cristaux A, les fait digérer au B.-M. avec de l'eau chaude pendant plusieurs heures, les filtre et les lave à l'eau bouillante. Ce seront les cristaux C.

Les cristaux A, B et C sont analysés comme suit :

Potassium. — Evaporation au B.S dans une capsule de Pt, en présence de SO^4H^2 et de FH, Pesée de SO^4K^2.

Bore et Fluor. — Fusion au mélange de carbonate de sodium et de potassium (5) (nous verrons plus loin que cette fusion est indis-

(5) A. Travers, *loc. cit.*

pensable); on redissout rapidement dans l'eau, et sépare le fluor à l'état de fluosilicate de potassium. Le bore se trouve dans le filtrat avec CO^2, ClH, ClK, et un peu de SiO^2. On fait d'abord bouillir le filtrat pour éliminer l'acide carbonique, puis on neutralise les acides forts en présence d'hélianthine comme indicateur, on ajoute ensuite une quantité suffisante de mannite et on titre l'acide mannoborique par la potasse, en présence de phénolphtaléine; comme il faut un gros excès de mannite, on doit toujours s'assurer quand on a obtenu la teinte rose de virage de la phénolphtaléine, qu'une nouvelle addition de mannite ne la fait pas disparaître.

Résultats :

	A	B	C	Calc. : BF^4K
B 0/0..........	8,68	8,3	8,7	8,68
F 0/0.....	58,8	57,5	59,8	60,2
K 0/0..........	30,9	31,1	30,9	31,0
Total..........	98,38	96,9	99,4	»

Titrage des cristaux par la potasse en présence de mannite jusqu'à virage persistant de la phénolphtaléine :

Cristaux A : 1 gr. → $5^{cc},2$ de KOH 0,258 *n* à 80°.

Cristaux B : 1 gr. → $2^{cc},3$ de KOH 0,258 *n* à 80°.

Cristaux C : Action nulle sur la potasse, même au bout de une demi-heure. Les cristaux C sont du BF^4K pur; les cristaux A correspondent à :
1,00 B, 3,91 F, et 1,00 K, et les cristaux B à 1 B 3,98 F et 1,045 K.

Etant donné le lavage soigné auquel ils ont été soumis, il est peu probable qu'ils soient constitués par des mélanges de BF^4K et de BO^3H^3, ce qui n'expliquerait d'ailleurs pas leur composition. Remarquons de plus que leur analyse ne ferme pas à 100 0/0. Nous reviendrons sur leur constitution quand nous aurons obtenu *des fluoroborates entièrement décomposables par la potasse diluée.*

Au cours de nombreux essais faits à froid pour préparer BF^4K, la première cristallisation nous a donné des cristaux réagissant partiellement sur la potasse diluée.

b) *Fluoborate normal de baryum* $(BF^4)^2Ba$. — Nous avons pris ce sel comme type des fluoborates normaux, de préférence à BF^4K, dont l'insolubilité dans l'eau peut compliquer l'interprétation de certaines expériences. $(BF^4)^2Ba$ est, d'autre part, commode pour préparer une solution aqueuse de BF^4H pur

Nous avons employé pour sa préparation la méthode indiquée par H. Funk et F. Binder (6), qui donne le sel $(BF^4)^2Ba$, $2H^2O$;

(6) Funk et Binder, *Zt. f. anorg. Chem.*, t. **155**, 1926, p. 327.

séché au-dessus de SO^4H^2, ce corps perd ses deux molécules d'eau.

Analyse. — Même méthode que pour BF^4K ; le CO^3Ba est éliminé par filtration après la fusion aux carbonates. Ba est dosé à l'état de SO^4Ba.

Trouvé : B 0/0, 7,04 ; F 0/0, 49,1 ; Ba 0/0, 43,8. — *Calculé* : B 0/0. 7,00 ; F 0/0, 48,8 ; Ba 0/0, 44,1.

Quand on vient de le dissoudre dans l'eau, le fluoborate de baryum, avec ou sans mannite, ne décolore pas la phénolphtaléine colorée par une goutte de potasse 0,2 n, même au bout d'une heure.

c) *Acide fluoborique normal*, BF^4H. — Nous l'avons préparé par double décomposition à froid en solution aqueuse entre le fluoborate normal de baryum et l'acide sulfurique, en quantités correspondant exactement à l'équation :



$$SO^4H^2 + (BF^4)^2Ba = SO^4Ba + 2BF^4H$$

Nous n'avons pas séparé le précipité, trop fin pour cela, de SO^4Ba corps d'ailleurs inerte vis-à-vis des phénomènes que nous allons étudier.

Décomposition du fluoborate normal de baryum et de l'acide fluoborique normal en solution aqueuse.

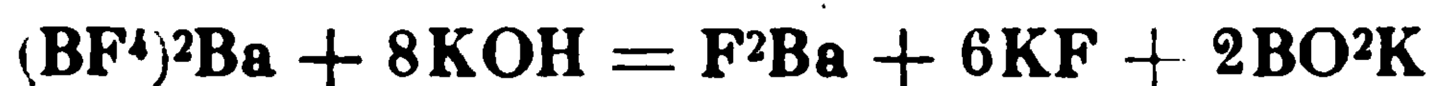
Le fluoborate normal de baryum et l'acide fluoborique normal se décomposent spontanément, lentement à froid, en solution aqueuse, en donnant des produits réagissant sur la potasse diluée.

Une solution 0,054 M de $(BF^4)^2Ba$ est conservée à froid dans un vase en gutta percha ; on en prélève à des temps déterminés (comptés à partir de la préparation de la solution) 10 cm³, que l'on titre à froid en présence de mannite jusqu'à virage *persistant* de la phénolphtaléine par KOH 0,258 n.

θ = Temps (en heures)......	0	22	45	72	116	213	310
V = Lectures à KOH (cm³)...	0,00	0,1	0,15	0,30	0,85	1,30	1,85

θ =	366	429	477	554	644
V =	2,30	2,40	2,55	2,70	2,85

Au début nous avons $(BF^4)^2Ba$ pur, qui ne réagit pas sur la potasse ; il se produit ensuite une décomposition très lente de $(BF^4)^2Ba$ en produits neutralisables par la potasse, c'est-à-dire soit une décomposition du complexe en ses éléments, soit une transformation en un autre complexe neutralisable par la potasse. En présence de mannite le titrage amène ces corps à l'état de FK et de BO^2K, tout se passe donc (au point de vue de la quantité d'alcali employée) comme si la fraction de $(BF^4)^2Ba$ décomposée était neutralisée suivant :



$$(BF^4)^2Ba + 8KOH = F^2Ba + 6KF + 2BO^2K$$

Dans l'expérience précédente, la proportion de $(BF^4)^2Ba$ décomposée au bout de 614 heures est de 17 0/0.

L'acide fluoborique se montre au moins aussi instable que ses sels.

Une solution 0,0432 M de BF^4H a été conservée dans un flacon de gutta-percha, et on a construit sa courbe de neutralisation à des intervalles de temps croissants. Un prélèvement de 25 cm^2 de la solution était introduit dans une grande capsule de platine, additionné de 50 cm^3 d'eau distillée, et neutralisé progressivement par NaOH (7) 0,270 *n*. On mesurait le p_H de la solution au cours de la neutralisation au moyen de l'électrode à la quinhydrone; l'électrode de comparaison était l'électrode au calomel saturée; la partie de cette électrode plongeant dans la solution fluoborique était protégée d'une attaque possible par un enduit de paraffine. Toutes les mesures ont été faites vers T = 18°. Les p_H supérieurs à 7,8 doivent être considérés comme trop faibles.

25 cm^3 de BF^4H 0^{gr},0432 M exigent 4 cm^3,0 de NaOH 0,270 *n* pour être transformés en BF^4Na.

Voici les résultats de ces mesures : θ désigne le nombre d'heures compris entre la préparation de la solution et son titrage (*fig.* 1).

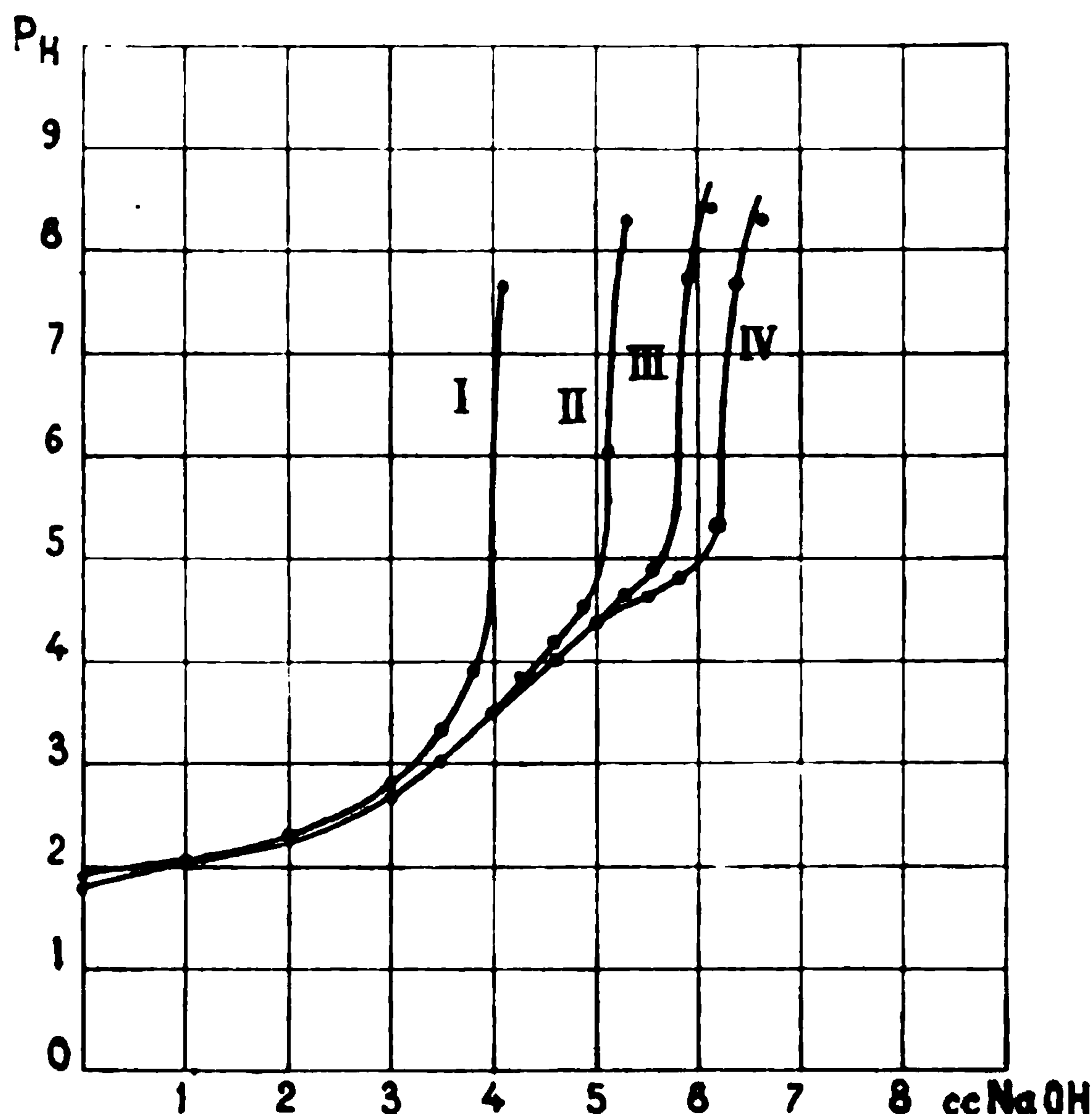


Fig. 1.

(7) Ici, il n'est pas indifférent d'employer NaOH ou KOH. KOH amènerait une précipitation de BF^4K, qui modifierait la courbe de neutralisation.

I. θ = 0h 25.

cc. NaOH	0	1	2	3	3,5	3,8	4,1	4,4
p_H	1,78	2,06	2,32	2,79	3,37	3,88	7,68	> 9

II. θ = 24 heures.

cc. NaOH	0	1	2	3	3,5	4,0
p_H	1,91	2,07	2,31	2,68	3,09	3,49
cc. NaOH	4,3	4,6	(a) 4,9	5,1	5,3	
p_H	3,85	4,20	4,56	6,02	> 8,3	

III. θ = 72 heures.

cc. NaOH	0	3	4	4,6	(a) 5,0	5,3	5,6	5,9	6,1
p_H	1,90	2,68	3,46	4,0	4,38	4,65	4,90	7,8	> 8,4

IV. θ = 144 heures.

cc. NaOH	0	(a) 4	5	5,5	5,8	6,2	6,4	6,6
p_H	1,88	3,49	4,35	4,63	4,82	5,36	7,7	> 8,3

On voit qu'un quart d'heure après sa préparation BF^4H est encore pur en solution ; il se décompose lentement ensuite avec le temps, *en donnant un autre acide fluoborique décomposable par la potasse au cours d'un titrage.*

Nous pouvons affirmer maintenant qu'il ne se décompose pas en ions F^- et en acide borique; la neutralisation serait dans ce cas immédiate: or, à partir de tons les points signalés par la lettre (*a*) dans les tableaux précédents, on constate qu'après chaque addition de soude le p_H de la solution croît brusquement, puis rediminue pour atteindre la valeur stable indiquée sur le tableau; *la réaction de la soude sur la solution n'est donc pas instantanée*, elle n'a pas lieu suivant $H^+ + OH^- \rightarrow HOH$, réaction de neutralisation ordinaire, mais par action des ions OH^- sur un anion fluoborique complexe évidemment autre que BF^{4-}. Cette lenteur de réaction est d'ailleurs très fréquente dans la « neutralisation » des acides complexes (8), et nous insistons sur le fait qu'on la retrouve au cours d'un titrage ordinaire en présence de phénolphtaléine ce qui met hors de cause une intervention possible de l'électrode à la quinhydrone. Il faut également remarquer que les courbes II, III et IV présentent une tangente d'inflexion très inclinée vers $p_H = 4$.

La décomposition de l'acide fluoborique est *limitée* et on atteint

(8) Voir L. Malaprade, Neutralisation des acides complexes, *Ann. de Chim.*, 1929, janvier, février, mars et avril.

un état d'équilibre au bout d'un certain temps. Deux solutions de BF^4H.

Solution A..................	0,214 M
Solution B..................	0,107 M

furent conservées dans des vases en gutta-percha, on fit à des intervalles de temps croissants des prélèvements de 10 cm³ pour la première, de 20 cm³ pour la deuxième, qu'on titra par KOH 0,258 *n*, en présence de mannite, et jusqu'à virage persistant de la phénolphtaléine.

Au début, la quantité de potasse nécessaire pour la neutralisation était de $8^{cm},35$. Vers la fin, on obtint :

	cm³ de KOH	
Date	Sol. A	Sol. B
22-5-28...............	11,95	12,70
24-5-28...............	12,15	12,80
25-5-28...............	12,15	12,80
29-5-28...............	12,15	12,80

On atteint donc bien un état d'équilibre. Nous pouvons calculer la proportion de BF^4H détruite à l'équilibre. Soit *a* cm³ la lecture en potasse au début, qui correspond à la réaction :



(I) $$BF^4H + KOH = BF^4K + H^2O$$

Quand une molécule de BF^4H est décomposée, elle exige pour sa neutralisation 5 KOH, soit 5 fois plus que quand elle est à l'état de BF^4H :



$$(BF^4H + 5KOH = 4KF + BO^2K + 3H^2O$$

Si *b* est la lecture de potasse à l'équilibre, et *f* la fraction de BF^4H décomposée, on a :

$$a(1-f) + 5af = a(1+4f) = b, \text{ d'où } f = \frac{b-a}{4a}$$

On trouve pour la solution A : $f = 0,114$ et $f = 0,134$ pour la solution B. La proportion de BF^4H décomposé à l'équilibre croît avec la dilution de la solution.

II. — Evolution des mélanges d'acides fluorhydrique et borique.

Nous avons construit, suivant le mode opératoire déjà employé pour BF^4H, la courbe de neutralisation d'un mélange $BO^3H^3 + 4FH$, *aussitôt après sa préparation* ; 70 cm³ de mélange exigeaient pour être neutralisés en $BO^2Na + 4NaF$ $15^{cm^3},6$ de NaOH 0,268 *n*, ou (si tout était transformé en BF^4H) $3^{cm^3},1$ de NaOH pour être neutralisé en BF^4Na.

Nous avons obtenu la courbe suivante (*fig.* 2) :

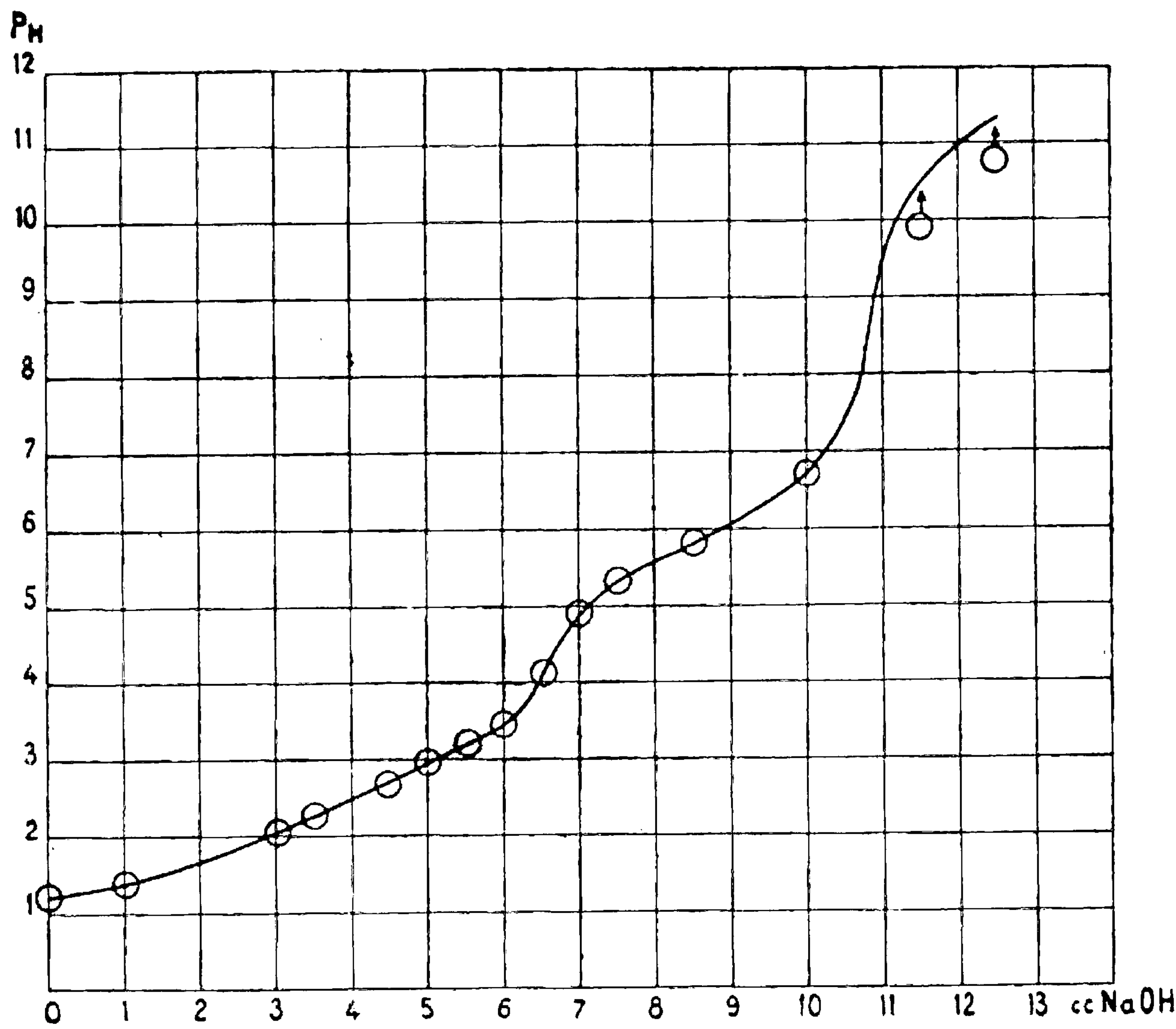


Fig. 2.

70 cm³ du mélange neutralisés par NaOH 0,268 *n* :

cc. NaOH....	0	1	3	3,5	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
p_H...........	1,21	1,40	2,08	2,29	2,65	2,98	3,22	3,43	4,18	4,90

cc. NaOH....	7,5	8,5	10	12	12,5
p_H...........	5,32	5,8	6,7	> 9,9	> 10,7

La courbe obtenue est tout à fait différente de celle de BF^4H pur; elle présente aussi la tangente d'inflexion vers $p_H = 4$ que nous avons déjà remarquée sur la courbe de neutralisation d'une solution de BF^4H partiellement décomposée et de plus, on constate qu'à partir de cc. NaOH = 6 ($p_H = 3{,}43$) la réaction de la soude sur le mélange n'est pas instantée. Donc :

1° Quand on mélange à froid FH et BO^3H^3, il n'y a pas formation immédiate de BF^4H ;

2° Mais il y a formation d'un autre complexe fluoborique décomposable par les alcalis au cours d'un titrage; l'étude de l'évolution du mélange avec le temps montre que BF^4H se forme ensuite, et qu'on arrive finalement à un état d'équilibre entre ces deux acides.

Nous avons étudié quantitativement l'évolution de deux mélanges :

Le mélange B : $BO^3H^3 + 4FH$
Le mélange C : $BO^3H^3 + 4FH + 1NaOH$

de concentrations assez voisines.

20 cm^3 du mélange B exigent, pour être entièrement neutralisés en $BO^2Na + 4FNa$), 11 cm^3,65 de NaOH, 1,03*n*; 20 cm^3 de mélange C exigent pour cette même noutralisation 8 cm^3,35 de NaOH 1,03*n*. Dans le cas d'une transformation intégrale des deux mélanges en BF^4H et en BF^4Na, il faudrait 2 cm^3,33 de soude pour neutraliser B, et rien pour C.

Nous avons prélevé à des temps déterminés 20 cm^3 de chaque mélange, qui furent neutralisés par NaOH 1,03*n*, en présence de mannite, jusqu'à coloration rouge persistante de la phénolphtaléine.

Mélange B :

Temps (en heures).........	0,25	4,3	23	49	78
Lectures à NaOH (cm^3)....	8,8	4,0	3,80	3,85	3,80

Mélange C :

Temps en heures..........	0,16	1,16	4	24	48	77	101	143
Lectures à NaOH..........	7,7	6,6	5,05	2,9	2,25	1,95	1,8	1,75

Temps.......	176	224
Lecture......	1,75	1,75

On atteint bien un équilibre dans les deux cas, le mélange B correspondrait à une solution 0,12 M de BF^4H ; un calcul analogue à celui que nous avons déjà fait montre qu'il contient 84 0/0 de BF^4H à l'équilibre. Le mélange C contient à l'équilibre 79 0/0 de BF^4Na.

Nous avons construit la courbe de neutralisation du mélange B, à l'équilibre (*fig*. 3).

20 cm^3 du mélange additionnés de 50 cm^3 d'eau sont neutralisés par NaOH 1,03*n* :

c. NaOH........	0	1	1,5	2	2,5	3,2	3,4
p_H..............	1,6	1,81	2,04	2,42	3,49	5,5	> 8,4

L'acide borique libre n'est neutralisé qu'après la tangente d'inflexion, c'est pourquoi celle-ci a lieu pour 3 cm^3,3 de soude, alors qu'en présence de mannite, le virage a lieu pour 3 cm^3,8.

On retrouve bien une courbe analogue à celle de BF^4H, et non la courbe que donne le mélange aussitôt après sa préparation.

Pour nous rendre compte de l'influence de la dilution sur l'évolution du mélange, nous avons répété les mesures faites sur les solutions B et C, sur des mélanges $BO^3H^3 + 4FH$:

B....................	0,120 M	(en BF^4H)
D....................	0,03 M	(—)
E....................	0,015 M	(—)

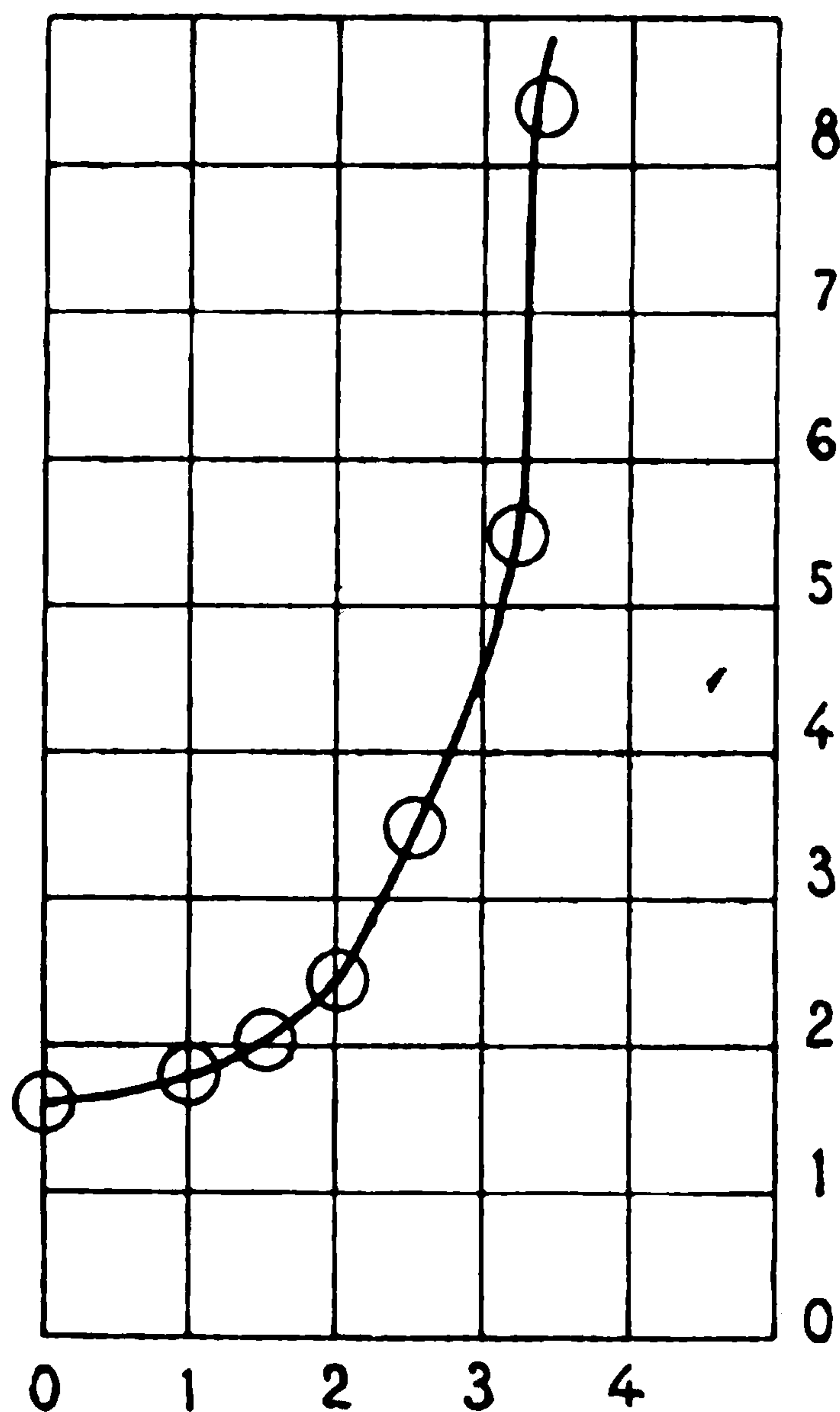


Fig. 3.

A l'équilibre, la proportion de BF^4H dans le mélange est de 85 0/0 pour B, 73,5 0/0 pour D, et 55,5 0/0 pour E ; elle est d'autant plus faible que la dilution est plus grande. Nous avons vu qu'une solution 0,107 M de BF^4H pur au début ne contenait plus à l'équilibre que 86 0/0 de BF^4H ; un mélange 0,12 M de $BO^3H^3 + 4\,FH$ contient à l'équilibre 85 0/0 de BF^4H. Il est donc à peu près certain qu'on arrive au même état d'équilibre en partant soit de BF^4H, soit de $BO^3H^3 + 4\,FH$.

Action de BO^3H^3 sur FK.

L'acide borique réagit sur les solutions aqueuses concentrées de fluorure de potassium (250 grammes par litre) neutres à la phénolphtaléine, en libérant de la potasse : l'indicateur vire au rouge. Il s'est formé dans cette expérience un complexe fluoborique différent de BF^4K, car :

a) On n'observe aucun précipité, alors que BF^4K est très peu soluble :

b) Si on ajoute de la mannite au mélange et qu'on titre par la potasse en présence de phénolphtaléine, le virage a lieu exactement quand on a ajouté une molécule de potasse pour une molécule d'acide borique, et cela quel que soit le temps écoulé entre la préparation du mélange et son titrage. On aurait utilisé moins de

potasse s'il s'était formé BF^4K, puisque ce sel pur ne réagit pas sur la potasse même en présence de mannite.

De plus, cette seconde expérience montre que le complexe formé, mis en évidence par le changement d'acidité du milieu, est entièrement décomposable par la potasse diluée.

Abegg et Herz (9) utilisent une méthode tout à fait différente et concluent également à la formation d'un fluoborate de potassium autre que BF^4K.

En résumé, BO^3H^3 réagit instantanément sur FH pour donner un acide fluoborique différent de BF^4H, et dont le sel est facilement décomposable par les alcalis; BF^4H se forme ensuite lentement dans le milieu obtenu jusqu'à ce qu'on atteigne un état d'équilibre entre les deux acides fluoboriques.

Il ne se forme pas de BF^4K par action même prolongée de BO^3H^3 sur KF.

III. — Application au dosage du fluor.

Nous pouvons comprendre maintenant la nécessité d'une *fusion* alcaline préalable pour doser le fluor dans les fluoborates du type BF^4M, *même dans le cas d'un fluoborate soluble dans l'eau* comme BF^4Na, par la méthode au fluosilicate, décrite par l'un de nous (10).

Si on se contentait de traiter BF^4K par un acide, on formerait principalement BF^4H, acide stable, et le fluor ne pourrait précipiter sous forme de SiF^6K^2. La fusion alcaline au CO^3KNa (et non les lessives alcalines) détruit complètement l'ion complexe BF^4, et permet le dosage ultérieur du fluor. Quand on acidifie la solution de $BO^2K + FK$ résultant de la dissolution du produit fondu, et additionnée de SiO^3K^2, tout le fluor passe aussitôt à l'état de SiF^6K^2 insoluble, puisque le fluoborate qui pourrait se former instantanément est non pas BF^4K, mais un autre fluoborate beaucoup moins stable et *soluble dans l'eau.*

Action de l'acide borique sur F^2HK.

Signalons enfin quelques particularités de l'action de BO^3H^3 sur F^2HK, qui confirment ce que nous avons déjà vu.

Quand on ajoute à une solution concentrée et chaude de BO^3H^3 acide à l'hélianthine, F^2HK également *acide à l'hélianthine* le milieu devient *basique à l'hélianthine.* Il s'est donc produit une réaction de la forme :



$$BO^3H^3 + 3FH + nFK \rightarrow BF^3 . nFK + 3H^2O \qquad (1)$$

qui accroît le p_H de la solution par destruction des acides présents ;

(9) Abbegg et Herz, *loc. cit.*
(10) A. Travers, *C. R.* 1921, t. 173, p. 836.

on n'observe d'antre part aucuue précipitation immédiate de BF^4K. Si on acidifie fortement le milieu, la vitesse de formation de BF^4K s'accroît notablement et BF^4K, très peu soluble, précipite. Il en est de même si l'on verse F^2HK dans une solution de BO^3H^3 préalablement additionnée d'un acide fort.

La réaction (I) rétrograde par dilution, le milieu redevient acide à l'hélianthine.

IV. — Isolement de nouveaux fluoborates.

a) *Décomposition thermique de BF^4K.*

BF^4K est détruit par la chaleur. Si la décomposition s'effectuait suivant :



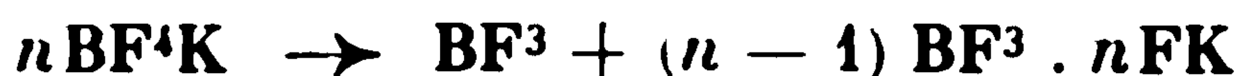
$$BF^4K \rightarrow BF^3\nearrow + FK$$

le produit obtenu, même dans le cas d'une décomposition incomplète, serait neutre à la phénolphtaléine, puisque BF^4K et FK le sont. Or, si on chauffe à des températures croissantes 0,002 molécule-gramme, par exemple, de BF^4K, on constate :

1° Que le résidu renferme un sel soluble dans l'eau et décomposable à froid, par la potasse ;

2° Que la quantité de potasse nécessaire au titrage en présence de mannite *passe par un maximum* quand la température de chauffage atteint environ 580° (connue à 5° près).

Ces résultats sont d'accord avec la formation d'un fluoborate de potassium décomposable par la potasse suivant :



$$n BF^4K \rightarrow BF^3 + (n-1)\, BF^3 . n FK$$

Le maximum correspond approximativement à la formation de $BF^3.2\,KF$ ($n = 2$). En effet, pour 0,002 molécule-gramme (11) de BF^4K, la quantité de KOH 0,2 *n* théoriquement nécessaire à la transformation du BF^5K^2 formé en BO^2K et 5 FK est de 20 cm^3,0.

Nous avons trouvé dans deux expériences 19 cm^3,4 et 19 cm^3,5.

Au-dessus de 580°, on décompose le nouveau fluoborate suivant :



$$BF^5K^2 \rightarrow BF^3 + 2FK$$

d'où diminution de la quantité de potasse nécessaire à la neutralisation du résidu. Il est fort probable que les deux phénomènes se superposent pour les températures avoisinant le maximum, ce qui explique l'approximation obtenue.

(11) Dans un mémoire sur ce sujet paru aux *C. R.* (octobre-novembre 1928) il a été mis par erreur 0,001 molécule-gramme. Nous rectifions ici cette erreur, c'est de 0,002 molécule-gramme qu'il s'agit.

b) *Action au sein de l'eau de BO^3H^3 sur F^2HK.*

α) A 50 grammes de F^2HK dissous dans 100 cm^3 d'eau froide on ajoute 25 grammes de BO^3H^3 ; on filtre sur entonnoir en ébonite pour éliminer les produits non dissous : au bout de quatre heures, le filtrat laisse déposer un précipité cristallin peu visible, qu'on essore et lave à l'eau froide. Ces cristaux sont assez solubles. On les sèche au-dessus de SO^4H^2, puis les analyse en employant la méthode déjà décrite pour l'analyse de BF^4K :

Résultat :

	0/0	En atomes gr.
B	9,19	1,02
F....................	47,5	3,04
K.........	32,1	1,000
	88,79	

Titrage par la potasse 0,258 *n* en présence de mannite, jusqu'à virage stable de la phénolphtaléine : 0gr,224 ⟶ 21 cm^3,3 de potasse. Il aurait fallu d'après l'analyse 21 cm^3,9 pour neutraliser tout en $BO^2K + 4FK$.

L'analyse est loin de « fermer » à 100 0/0. Ce corps renferme certainement, en plus des éléments dosés, de l'oxygène et de l'hydrogène.

β) Sur 50 grammes de F^2HK dissous dans 100 cm^3 d'eau, on fait agir 20 grammes de BO^3H^3 à froid.

On filtre et recueille les cristaux formés dans le filtrat, leur composition est :

	0/0	En atomes gr.
B	9,22	1,01
F	46,7	2,94
K	32,7	1,000
	88,6	

Titrage par KOH 0,258 *n* en présence de mannite : 0gr,321 ⟶ 31 cm^3,1. Lecture calculée d'après l'analyse 30 cm^3,6.

Cette préparation est à peu près identique à la préparation α. Ces corps ne renferment pas de BF^4K, puisqu'ils sont entièrement titrables par la potasse, et on ne peut, d'après leur composition, les confondre avec un mélange quelconque de BO^3H^3 et de F^2HK. Ce sont donc bien de nouveaux fluoborates.

Ce sont vraisemblablement ces corps qui précipitent avec BF^4K, quand on prépare ce dernier à froid, et qui font qu'on obtient presque toujours un fluoborate normal réagissant partiellement sur la potasse, comme nous en avons cité au début de ce mémoire.

Nous avons vérifié qu'à la différence des fluoborates normaux, les nouveaux fluoborates ne nécessitent pas de fusion aux fondants

alcalins pour être analysés ; un simple traitement par la potasse aqueuse diluée suffit. On trouve ainsi pour les préparations α et β :

	F 0/0	B 0/0
α	47,1	9,3
β	46,9	9,2

la formule $B^2F^6K^2$-1,5 Aq conviendrait assez bien pour représenter leur composition ; elle correspond en effet à :

B 0/0	9,06
F 0/0	47,4
K 0/0	32,4
1,5 aq.	11,2

Ce corps serait alors comparable à SiF^6K^2, où deux atomes de bore $>B-B<$ liés entre eux, ayant donc quatre valences libres, remplaceraient un atome de silicium tétravalent.

Nous n'avons malheureusement pas pu poursuivre plus avant cette étude, l'un de nous ayant été appelé sous les drapeaux.

Les constitutions du fluoborate obtenu par voie sèche et de celui obtenu par voie humide sont fort différentes. C'est un fait assez courant en chimie minérale, et qui ne doit nullement nous étonner.

Résumé.

I. L'acide fluoborique normal et ses sels se décomposent lentement en solution aqueuse, en donnant d'autres complexes fluoboriques facilement décomposables par les alcalis. Cette décomposition est limitée.

II. FH et BO^3H^3 en solution aqueuse réagissent instantanément pour donner un acide fluoborique différent de BF^4H, et facilement décomposable par les alcalis en solution aqueuse diluée, BF^4H se forme ensuite lentement au détriment du premier acide, et on obtient finalement un état d'équilibre entre les deux corps.

III. BO^3H^3 et FK réagissent en solution aqueuse pour donner un fluoborate autre que BF^4K ; BF^4K ne naît jamais au sein d'un tel mélange.

IV. Ces faits permettent d'expliquer le mode opératoire indiqué en 1921 par l'un de nous pour le dosage du fluor dans les fluoborates normaux (type BF^4M).

V. Deux nouveaux fluoborates décomposables par les alcalis ont été isolés :

a) BF^5K^2 par voie sèche.

b) Par voie humide un corps dont la composition correspond à la formule $B^2F^6K^2$ - 1,5 H^2O.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 88. — Quelques nouveautés d'ordre chimique dans l'étude de la corrosion et dans la protection des produits métallurgiques contre la corrosion; par M. Jean COURNOT.

(26.5.1930.)

Il est incontestable que, depuis deux ou trois ans, un mouvement scientifique et industriel des plus importants s'est déclenché pour l'étude de la corrosion et de ses remèdes. Des recherches multiples ont été entreprises dans de nombreux laboratoires; des Commissions se sont même créées afin de coordonner les investigations dans un aussi vaste domaine et activer dans toute la mesure du possible l'obtention de résultats pratiques.

Je voudrais, dans cette communication, exposer l'état actuel de la question en insistant plus spécialement sur les recherches entreprises à mon Laboratoire du Conservatoire National des Arts et Métiers (1).

Sans doute mon sujet n'est-il pas exclusivement chimique et son allure différera-t-elle en cela quelque peu de celle des importants travaux habituellement soumis à la Société; mais la corrosion est un problème fort complexe où l'on doit aussi bien mettre en premier plan les effets électriques que les actions chimiques.

L'an dernier, dans cette même Maison, j'exposais cette question de la corrosion devant la Société Française des Electriciens en insistant sur les phénomènes électriques; je vais m'efforcer aujourd'hui de circonscrire plus spécialement les secteurs purement chimiques.

Je soulignerai également que les travaux dont je vais parler sont poussés jusqu'au stade industriel; cela tient au caractère même du laboratoire du Conservatoire où ils ont été entrepris, laboratoire scientifique en liaison étroite avec l'industrie.

Et tout d'abord, pourquoi ce problème de la corrosion est-il tant à la mode? Pourquoi le souci de rendre les pièces inattaquables prime-t-il même souvent le point de vue esthétique de leur présentation? Les motifs peuvent, à notre sens, être classés en trois catégories :

D'abord, une raison d'économie : les alliages ferreux, les moins chers, sont dévorés par la rouille; on s'accorde à reconnaître que la quantité de fer ainsi détruite chaque année représente environ le quart de la production annuelle (2); si, en plus, on évalue la con-

(1) Il s'agit du Laboratoire de Métallurgie (Enseignement et Recherches) du Conservatoire et non du « Laboratoire d'Essais » du même Etablissement.

(2) D'après le Professeur GUERTLER, Directeur de l'Institut Métallurgique de Charlottenburg, cette proportion du quart serait inférieure à la réalité : Dans une conférence aux étudiants de l'Université de Michigan, le Professeur GUERTLER estimait, en effet, que de 1890 à 1923, la quantité de fer détruite par la rouille représente un cube de

sommation de charbon et de coke exigée par l'élaboration de ces produits, si l'on songe an lent épuisement des mines, on ne peut que souhaiter la divulgation rapide de méthodes efficaces de protection des aciers et des fontes contre la corrosion; — d'autre part, de tels procédés antirouille entraînent une autre économie dans le remplacement, par les alliages ferreux protégés, d'alliages non ferreux plus onéreux; et l'on doit viser ici les métaux donnant lieu aux importations les plus lourdes : au premier plan, étain, cuivre et chrome; ensuite plomb, zinc et nickel.

Les élaborations massives des métaux et l'emploi plus intense de déchets, réalisés depuis quelques années en vue d'un abaissement des prix de revient, se retournent souvent contre le but cherché, en provoquant une insuffisance de pureté des produits, et partant une vulnérabilité plus grande à la corrosion.

Les conditions de service des pièces évoluent presque toujours dans le sens d'une aggravation : les atmosphères des grandes villes deviennent de plus en plus corrosives avec les consommations croissantes de charbon ou de combustibles liquides; les supercentrales, les locomotives, les bateaux modernes exigent des chaudières, des condenseurs, des turbines, des moteurs, travaillant à des régimes insoupçonnés il y a encore quelques années; enfin, des emplois nouveaux se révèlent : les hydravions demandent, avec la légèreté et la robustesse, la résistance à l'eau de mer; les industries chimiques posent pour certains appareillages des problèmes effroyablement complexes; les moteurs très poussés de l'aviation placent les corrosions gazeuses de leurs soupapes à des températures de 7 à 800°.

Aussi ne faut-il point s'étonner de voir cette question de la corrosion au premier plan des préoccupations scientifiques et industrielles.

Nous diviserons son étude en trois parties :

1° Les théories de la corrosion;

2° Les méthodes d'étude de la corrosion;

3° Les moyens de protection contre la corrosion.

Le domaine ainsi embrassé étant extrêmement vaste, nous en détacherons seulement, comme nous l'avons dit, les sujets d'ordre plus purement chimique en insistant sur nos recherches personnelles.

I. — *Théories de la corrosion.*

Il est assez curieux de jeter un coup d'œil sur le passé afin de reprendre à ses débuts l'évolution des idées en matière de théorie de la corrosion; on peut envisager 3 stades principaux.

1° *Théorie de la corrosion par les acides.* — D'origine anglaise et datant de la fin du XIXe siècle : l'acide carbonique est le facteur

420 mètres de côté, alors que le fer produit dans le même laps de temps forme un cube de 640 mètres de côté; la proportion ainsi définie est un peu supérieure à 28 0/0. Le Professeur Hadfield estime la mise hors service de pièces en acier à 40 millions de tonnes par an.

essentiel de destruction du fer par la rouille : il donne avec le fer du carbonate ferreux soluble qui s'oxyde en oxyde ferrique avec production de gaz carbonique fermant le cycle de la réaction; — puis cette théorie est étendue à d'autres acides, le soufre inclus dans les alliages ferreux donnant naissance à l'acide sulfurique.

Des controverses, célèbres à l'époque, s'élèvent à propos de certains essais, leurs auteurs affirmant obtenir des corrosions en l'absence de tout acide, les partisans de la théorie soutenant que des acides existent mais en très faible quantité (de l'acide carbonique restant adhérent aux parois de verre des vases utilisés pour les expériences — les corrosions ne se produisant plus après lavage des récipients par un alcali concentré, etc.).

Il est finalement reconnu que l'existence d'un acide *libre* n'est pas nécessaire pour la production de corrosions; la présence d'un sel peut suffire et en tout cas l'explication de l'attaque seulement par action chimique tombe en défaut dans le nombreux cas.

2° *Théorie de la corrosion par l'eau oxygénée*. — D'origine plutôt allemande : de l'eau oxygénée est formée au cours de l'oxydation humide d'un grand nombre de métaux; mais le phénomène, s'il est exact avec le zinc; le plomb, donne une explication moins immédiate avec le fer; on suppose alors deux réactions successives :

a) L'attaque donne de l'oxyde ferreux et de l'eau oxygénée;

b) L'eau oxygénée se divise en deux parties : l'une donne de l'oxyde ferrique hydraté, l'autre oxyde une nouvelle quantité de fer.

Les auteurs trouvent une confirmation dans le fait que la présence d'acide chromique, détruisant l'eau oxygénée, empêche la rouille; on leur objecte qu'en somme c'est la destruction et non la production de l'eau oxygénée qui active la corrosion, que d'autre part des agents destructeurs de l'eau oxygénée et autres que l'acide chromique n'arrêtent pas la corrosion; enfin que le bioxyde d'hydrogène pur n'oxyde pas le fer, donc que la deuxième phase ci-dessus n'existe pas.

3° *Théorie électrochimique*. — Datant du début du XX[e] siècle et qui, après une certaine évolution, aboutit aux conceptions modernes : la théorie apparaît initialement en déduction directe des travaux de Nernst; corrosion dans l'eau pure de métal en contact avec une substance à tension de dissolution plus faible; puis la notion d'élimination de l'hydrogène par un dépolarisant oxydant sur les portions cathodiques vient perfectionner cette explication et élucider la continuité du phénomène.

La théorie colloïdale intervient à ce moment : la propagation de la rouille est attribuée à un hydroxyde de fer colloïdal, véhicule d'oxygène ou catalyseur, passant alternativement de l'état ferreux à l'état ferrique, d'où l'explication de l'action des chromates par la floculation; — on objecte à cela que les chromates arrêtent aussi la corrosion sur les métaux existant sous un seul état d'oxydation; en outre, certaines expériences ne montrent pas de relation étroite entre la vitesse de corrosion et la stabilité de l'hydroxyde de fer colloïdal. L'explication reste néanmoins intéressante pour éclaircir certains effets de protection; on peut noter également l'action de

certains colloïdes organiques comme la gélatine pour retarder la corrosion.

Mais tout ceci expliquait encore mal la répartition des éléments anodiques et des éléments cathodiques, et en particulier le phénomène des piqûres (lesquelles sont pourtant plus difficilement accessibles à l'oxygène). La théorie moderne reconnaît, au contraire, l'importance des courants électriques résultant des variations dans les concentrations en oxygène aux différents points de la pièce, avec en plus la conception des films et diaphragmes constitués par les produits de la corrosion eux-mêmes, empêchant l'accès direct de l'oxygène et maintenant le pôle anodique en ces endroits. Et la théorie est enfin complétée par les actions de concentration, en ions métalliques sur l'établissement des courants électriques de corrosion.

II. — *Méthodes d'étude de la corrosion.*

La théorie prenant ainsi un tour fort complexe, il est naturel de prévoir des difficultés d'étude considérables en raison de la multiplicité des facteurs intervenant dans ces actions électrochimiques.

Ordonnons un peu les principaux de ces facteurs :

Pour les métaux ou alliages eux-mêmes :

Leur nature chimique;

Les impuretés, sans oublier les gaz occlus;

Les hétérogénéités chimiques (ce qui élimine les alliages constitués de plus d'une phase et permet de conserver seulement les métaux purs et les solutions solides uniques);

Les hétérogénéités physico-chimiques (provenant des traitements thermiques);

Les hétérogénéités physiques (écrouissage, tensions internes, degré de poli, etc.);

La forme et la dimension des éprouvettes ;

Pour les milieux de corrosion :

Leur nature chimique, sans oublier les gaz dissous (oxygène);

L'évolution de composition dans le temps;

La température et la pression;

L'agitation, la conductibilité, l'éclairage, etc.;

Pour le contact entre les produits et le milieu :

La nature du contact;

Les interpositions éventuelles (oxyde, etc.);

Les quantités des éléments en présence;

Le mode de présentation des éprouvettes, leur orientation, leur profondeur d'enfoncement dans les milieux liquides;

Les effets électriques ou mécaniques (efforts appliqués, etc.).

Technique de l'immersion. — On peut opérer en immersion totale dans le milieu d'attaque, mais il faut bien veiller aux erreurs d'interprétation; par exemple, si l'on immerge totalement dans l'eau un alliage ou un revêtement devant résister à l'humidité atmosphérique, on ne reproduit que très faiblement les conditions

d'emploi; il faut en plus faire intervenir l'action essentielle de l'air ou de l'oxygène. On peut alors réaliser une immersion partielle dans le liquide, et on constate, en effet, très vite qu'il existe des différences bien nettes d'attaques à l'immersion, à l'affleurement et en dehors du liquide; c'est toujours à l'affleurement que la corrosion est le plus intense. On peut encore faire travailler les éprouvettes en immersion alternée, un mécanisme, autant que possible automatique, plongeant totalement les éprouvettes dans le liquide, puis les exposant à l'air, puis les immergeant à nouveau et ainsi de suite; on adopte généralement des alternances de 30 minutes.

Notons que, dans ces immersions, les éprouvettes doivent être suspendues par un fil de lin ou par un crochet de verre, afin de ne réaliser aucun contact galvanique.

Lorsqu'on fait l'immersion dans des bacs, il vaut mieux avoir un bac par éprouvette.

Il faut encore noter le fait suivant : lorsque le bord de l'éprouvette repose sur le fond du bac, l'effet des dépôts du liquide corrosif se fait sentir; il y a, à leur contact, une action corrosive très accélérée; le phénomène est facile à observer avec de l'eau de conduite.

Activation. — Théoriquement parlant, pour se faire une idée exacte de la tenue en service, il faut donc reproduire exactement les conditions d'emploi. Mais on arrive alors à des durées d'essai beaucoup trop longues et l'on est fatalement conduit à jouer sur certains des facteurs pour « activer » les expériences.

Naturellement, cela fausse les comparaisons avec le service normal des pièces et les interprétations deviennent délicates, mais il faut bien s'y résoudre pour gagner du temps.

On peut d'abord forcer les concentrations des milieux d'attaque; ce procédé est spécialement délicat car la loi vraie de variation de la corrosion en fonction de la concentration n'est jamais régulière et n'obéit à aucune règle déterminée; il faut donc éviter les excès dans ces changements de concentration.

On peut aussi changer périodiquement les milieux de corrosion ou réaliser un renouvellement constant. On peut, en s'exposant aux mêmes critiques que ci-dessus, forcer la température et la pression, additionner aux liquides un peu d'eau oxygénée et aux gaz un peu d'ozone, opérer dans les rayons ultra-violets.

Il existe encore 3 autres moyens d'activation plus originaux :

Le premier, assez vulgaire, consiste, pour la corrosion atmosphétique, à placer les éprouvettes dans du gazon.

Le second revient à opérer dans un « brouillard » : pour ce faire, on réalise dans une caisse étanche un véritable brouillard comme milieu de corrosion; la caisse est en bois avec revêtement intérieur laqué ou doublé de plomb; le fond est incliné sur le plan horizontal de façon que le liquide de corrosion se rassemble continuellement dans le dièdre inférieur. Un pulvérisateur ordinaire est d'une part relié à une canalisation d'air comprimé, d'autre part plongé dans le liquide; il faut avoir soin d'épurer et de laver soigneusement l'air comprimé. Devant le bec du pulvérisateur, on dispose des cloisons en chicane de façon à obtenir dans la partie

opposée de la caisse un espace où le brouillard ne présente qu'une mobilité minime; c'est là que l'on suspend les éprouvettes après avoir ainsi réalisé un milieu bien homogène. L' « activation » obtenue est considérable.

Les Américains ont en quelque sorte standardisé cet essai, et ils pulvérisent une solution aqueuse à 20 0/0 de chlorure de sodium (sait spray); ils considèrent qu'une heure d'exposition dans un tel brouillard équivaut à environ 300 heures de service dans une atmosphère ordinaire.

Un troisième mode d'activation consiste dans l'exposition des éprouvettes dans des chambres où l'on crée des alternances de température, entre — 20° et + 40° par exemple, et ceci plusieurs fois par jour.

Méthodes d'appréciation ou de mesure de la corrosion. — Aspect des éprouvettes. — Il y a d'abord l'aspect des éprouvettes observé périodiquement, les intervalles d'examen devant être faibles surtout dans les essais de brouillard.

Variation de poids des éprouvettes. — On a ensuite les variations de poids des éprouvettes que l'on peut déterminer périodiquement (3), mais ici une question se pose : Il se forme sur les éprouvettes des couches de sels ou des piqûres, ou des moisissures : faut-il les enlever avant pesée? C'est généralement ce que l'on fait, mais le grattage n'a rien de précis; il ne faut donc pas effectuer les pesées avec des approximations excessives n'ayant aucun rapport avec les erreurs inhérentes à la méthode.

Ces pesées se traduisent, d'ailleurs, parfois par des gains de poids; et l'on doit encore signaler comme source de perturbation dans le cas des immersions partielles, la différence d'attaque dans les trois régions déjà indiquées.

Dosage des produits dissous ou précipités. — On peut également doser les métaux dissous dans les liquides de corrosion ou tombés au fond des bacs; mais, là encore, il y a de nombreuses sources d'erreur; les chutes des produits de corrosion dans les bacs sont tout à fait irrégulières.

Telles sont les méthodes de mesures usuelles; chacune d'elles est évidemment sujette à caution, mais pratiquement, il est incontestable que l'ensemble de ces examens et déterminations donne une idée assez approchée de la valeur de la corrosion, à condition de suivre les essais de très près, au jour le jour, parfois d'heure en heure (surtout dans les brouillards) et de ne pas accorder aux mesures une précision illusoire.

Il y a ensuite les méthodes de mesure d'allure plus scientifique et que nous ne devons pas négliger.

Mesure des variations thermiques et des dégagements gazeux. — C'est le cas, à l'immersion complète, de la variation de température du bain et du volume du gaz dégagé.

Pour la corrosion de l'aluminium et des alliages légers, par

(3) Des essais japonais récents sont basés sur l'emploi d'une balance très sensible, les variations de poids de l'éprouvette étant constamment équilibrées.

exemple, cette méthode a été largement étudiée par M. Chaudron avec les solutions chlorhydriques, sodiques et des solutions de chlorure de sodium avec ou sans addition d'eau oxygénée.

Mais, là encore, l'interprétation n'est pas immédiate.

Mesure de la force électromotrice de dissolution. — La mesure de la force électromotrice de dissolution constitue une méthode très délicate, étant donné l'extrême sensibilité des conditions expérimentales et les effets de polarisation.

Mesure de P_H — Il faut encore citer la méthode des mesures de P_H mais on n'a pu encore obtenir de résultats valables.

Essais mécaniques après corrosion. — Les corrosions sur éprouvettes de tôles minces produisent assez rapidement une altération des propriétés mécaniques et il y a là une méthode indirecte d'appréciation de la corrosion; les essais les plus indiqués sont la traction et surtout l'emboutissage.

Enfin, nous devons songer à des essais ne concernant pas le phénomène de corrosion proprement dit et relatifs à des études complémentaires des protections superficielles.

Adhérence. — L'adhérence d'une couche protectrice est essayée par pliage, emboutissage ou brunissage.

Perméabilité. — On applique en surface de la pièce un produit chimique, neutre pour le recouvrement lui-même, donnant une réaction visible avec le métal de base, à travers les porosités, s'il y en a. Le procédé le plus pratique est d'appliquer une feuille de papier imprégnée d'une solution de ferricyanure de potassium: quand le métal de base est un alliage ferreux, on a formation, sur le papier, de taches bleues de ferrocyanure; quand c'est un alliage de cuivre, on a des taches brunes. On lave ensuite l'excès de ferricyanure; les taches restent et constituent un témoin de l'essai; les pièces ne sont pas abîmées.

Micrographie. — On étudie sur coupe transversale micrographiée la variation d'épaisseur d'un dépôt, la diffusion d'une cémentation en profondeur, etc.

Dureté. — La mesure est faite avec de toutes petites billes sous très faible charge, ou au sclérographe.

Usure. — Etudiée par des instruments divers, entre autres des appareils rotatifs avec frottement de sable humide comme le pratique M. Chaudron.

On voit toutes les difficultés d'expérimentation. Et il faut conclure avec M. Portevin « qu'il n'y a pas de problème *général* « d'alliage résistant chimiquement, mais seulement des cas *parti-* « *culiers* comportant des solutions qui ne peuvent être trouvées « que par une expérimentation adaptée aux données techniques et « économiques du problème. »

Il faut donc spécialement adapter les méthodes d'essais à chaque cas particulier, après une étude aussi complète que possible des facteurs de travail en service; et le programme de recherches doit comporter une organisation méthodique d'étude de ces facteurs.

Est-ce à dire qu'il ne faille pas pour cela chercher à introduire un peu de similitude dans les essais entrepris de toutes parts?

Certes non, et c'est justement là l'une des tâches essentielles des Commissions de Recherches groupant de nombreuses catégories d'intéressés; le plus ancien de ces groupements, la Commission de corrosion des alliages pour l'Aéronautique, a déjà standardisé :

L'essai activé au perhydrol, mis au point par M. Chaudron;

L'essai d'immersion alternée;

L'essai au brouillard;

Tous ces essais sont effectués dans une eau de mer artificielle dont la composition a également été standardisée, non sans grandes difficultés; les recherches de M. Legendre ont, en effet, bien montré les différences d'action corrosive entre les différentes mers et les différentes régions; des facteurs multiples interviennent: composition chimique, aération, agitation, éclairage (jour et nuit), présence de microorganismes, actions de déliquescence, hétérogénéités en profondeur, etc.; une composition standard a finalement été adoptée avec certaines teneurs en chlorure, carbonate, phosphate et borate de sodium, des contrôles périodiques étant effectués par déterminations alcalimétriques et mesure du P_H (maintenu à 8,1).

Les dimensions des éprouvettes, leur degré de poli, leur suspension, etc., ont été également standardisés, du moins pour l'aluminium et les alliages légers; la question, beaucoup plus complexe, des alliages ferreux n'est pas encore résolue.

On voit que, malgré toutes ces difficultés du problème, la progression s'affirme peu à peu.

III. — *La protection contre la corrosion.*

Nous envisagerons quatre paragraphes :

Traitements du milieu de corrosion;

Emplois de métaux et alliages homogènes;

Protections électrochimiques;

Protections de surface;

et insisterons sur les deux derniers qui ont fait plus spécialement l'objet de nos recherches au Conservatoire.

A. — *Traitement du milieu de corrosion.*

C'est là un point fort important pour les chaudières et condenseurs; on peut réaliser :

a) L'élimination de l'oxygène et du gaz carbonique contenus dans l'eau par passage dans des enceintes à pression réduite ou sur des éléments facilement oxydables;

b) Le traitement par actions chimiques, surtout pour l'élimination des matières incrustantes et des graisses.

B. — *Emploi de métaux et alliages homogènes.*

C'est là un domaine très vaste; nous avons dit que la théorie électrochimique écarte immédiatement les structures de plus d'une phase; on doit donc se cantonner aux métaux purs et aux solutions

solides uniques et homogènes, ces dernières existant soit à l'état stable, soit à l'état labile (par traitements thermiques).

Pour les métaux purs résistant à la corrosion, nous soulignerons seulement leur répartition en :

a) Métaux nobles à faible affinité pour l'oxygène;

b) Métaux à forte affinité pour l'oxygène et susceptibles de former une pellicule oxydée qui soit protectrice.

Quant aux solutions solides, il faut les rechercher dans les diagrammes thermiques; les domaines étendus de solutions solides n'existent guère qu'entre métaux à température élevée de fusion; si l'on élimine les métaux précieux, les métaux très réfractaires et d'un prix élevé, et les métaux non malléables, on tombe sur la série :



Cr-Mn-Fe-(Co)-Ni-Cu

Si l'on met à part le cobalt, métal cher, si l'on remarque ensuite que les solutions solides interviennent surtout entre métaux voisins, on arrive aux catégories suivantes :

1° Aciers au nickel, aciers au chrome, aciers au nickel-chrome, le tout à haute teneur en éléments spéciaux; nous avons là les aciers inoxydables, bien connus, à 13 0/0 de chrome ou 16-18 0/0 de chrome et 6-8 0/0 de nickel;

2° Alliages nickel-chrome ordinaires et spéciaux, et alliages nickel-manganèse, plus rares;

3° Alliages cuivre-nickel ordinaires et spéciaux.

On peut enfin placer dans une catégorie à part les alliages fer-silicium, très résistants à certaines corrosions acides, mais fragiles, durs, inusinables et seulement utilisables sous forme de moulages.

C. — *Protection électrochimique.*

Le principe de la méthode consiste à utiliser la théorie même du phénomène de corrosion pour protéger les pièces.

Supposons, en effet, que l'on mette au contact de la pièce un ou plusieurs éléments métalliques créant un effet galvanique immunisant la pièce, ces éléments étant peu attaquables par eux-mêmes et non susceptibles de former des produits risquant d'arrêter ou de renverser le courant; on conçoit qu'une auto-protection soit ainsi réalisée.

Si, par exemple, nous plaçons des rivets de zinc ou mieux de cadmium au contact d'une plaque d'aluminium ou de duralumin immergée dans l'eau de mer, nous n'avons pas d'attaque de la plaque. Si nous mettons au contact de la plaque des rivets de cuivre, nous aurons, au contraire, une corrosion très activée. Si nous mettons en présence, sur la même plaque, des rivets de cuivre et des rivets de zinc ou de cadmium, l'action corrosive des premiers rivets peut être annulée par l'action protectrice des seconds.

Nous avons spécialement étudié ce problème au Conservatoire: nous avons mis en vue l'intérêt d'emploi de rivets en duralumin

cadmié par électrolyse; l'effet auto-protecteur est assez étendu, à condition naturellement que le contact électrique rivet-tôle soit bon.

D. — *Protections de surface.*

Pour la plupart des protections de surface, il faut commencer par bien mettre à nu le métal de base; nous indiquerons donc d'abord les nouveautés en matière de décapage.

Décapage. — Si l'on met à part le sablage, ou mieux le grenaillage, décapage mécanique, on doit envisager :

a) Les décapages chimiques simples : les deux nouveautés sont, pour la désoxydation des alliages ferreux, l'utilisation de l'acide phospborique, et, dans la pratique des bains acides, l'emploi de faibles additions de produits antioxygène ayant pour but de provoquer un film empêchant l'attaque du métal support et de réduire les fumées sortant des bacs; le décapage de l'aluminium et des alliages légers reste difficile en raison de la production trop aisée d'un film d'alumine en surface; nous avons reconnu que la meilleure méthode de décapage était le sablage ou grenaillage suivi d'un décapage chimique de quelques secondes dans l'acide azotique concentré ou dans un mélange de bicarbonate et chlorure de sodium, le traitement de protection succédant immédiatement au lavage après décapage.

b) Les décapages électrolytiques, soit de dégraissage, en bains alcalins, les pièces étant en cathodes, soit de désoxydation, en bains acides, les pièces étant en anodes; ce sont là des procédés rapides et d'une remarquable efficacité ; ils nécessitent des courants intenses; le décapage est perfectionné par l'action purement mécanique des bulles gazeuses se dégageant très abondamment sur les pièces.

Il est difficile de trouver pour les procédés de protection superficielle un ordre de classement satisfaisant; nous les énumérerons par grandes catégories.

Immersion dans des bains de métaux fondus. — Rien de bien nouveau dans ces opérations dont les plus importantes sont toujours la galvanisation et l'étamage, opérations assez barbares et d'une réalisation bien difficultueuse pour être réellement satisfaisante, l'obligation de protéger contre l'oxydation la surface des métaux fondus, et de faire traverser les couvertes de ces surfaces par les pièces, provoque de fréquents défauts dans l'élaboration des revêtements. On a récemment essayé les bains de cadmium liquide et même d'alliages cadmium-zinc (travaux italiens de Giuliano Montelucci).

Coulée triple. — Sur les faces, non refroidies, d'un lingot central en un certain métal ou alliage, on coule deux lingots plus minces en un autre métal ou alliage; on réalise ainsi une double soudure et on lamine le tout; le métal ou alliage de surface donne la résistance à la corrosion, celui de cœur procurant la tenue au point de vue mécanique. La méthode n'est encore guère utilisée.

Placage. — Principe analogue au précédent, mais on plaque à

chaud les joues avant laminage. Le procédé est très employé pour certains produits de bijouterie (titre Fix). On vient également de mettre au point la fabrication du vêdal, tôle de duralumin recouverte sur les deux faces d'une très mince épaisseur d'aluminium pur, nettement moins attaquable que le duralumin.

Pulvérisation. — Le principe de la méthode est un bombardement de la surface à protéger par un jet d'air comprimé tenant en suspension de fines particules liquides du métal à déposer; ces petits éléments viennent s'écraser et se solidifier sur la surface où ils forment un revêtement. On emploie pour une telle opération une sorte de pistolet, dit Schoop, qui fonctionne automatiquement.

Les métaux les plus couramment projetés sont le zinc, l'aluminium et le cadmium, métaux à point de fusion relativement bas.

La protection est bonne pour les pièces non soumises à température élevée; le procédé est d'emploi intéressant pour les recouvrements de grandes surfaces opaques : larges tôles, coques de navires; pour les pièces ajourées, on perd du métal et le prix de revient s'élève.

Si l'on fait travailler à chaud de tels revêtements, la protection est beaucoup moins satisfaisante car on projette, en réalité, de petites particules métalliques instantanément recouvertes d'une peau d'oxyde au cours de la projection, d'où à chaud un manque d'adhérence et une porosité fâcheuse. On a bien essayé, d'une part, d'accrocher le dépôt par cémentation mais la diffusion se fait mal en raison de la présence des oxydes, d'autre part de travailler dans un jet de gaz réducteur mais le prix devient alors très élevé.

Les cémentations. — A l'heure actuelle, le terme « cémentation » n'indique plus seulement la carburation superficielle de l'acier; il exprime le phénomène général de pénétration d'un solide par un ou plusieurs autres éléments chimiqnes, ce ou ces derniers étant sous forme solide, liquide ou gazeuse; les immersions liquides dont nous avons parlé plus haut sont même des cas particuliers de cémentation. La diffusion ainsi réalisée répond à deux buts :

1° Réaliser en surface des pièces un alliage possédant des propriétés spéciales : dureté ou résistance à l'oxydation à chaud, ou résistance à certaines corrosions chimiques, etc.;

2° Garder pour la pièce une âme intacte dont les caractéristiques de résistance sont indispensables à l'emploi, sous réserve parfois de traitements thermiques ultérieurs de régénération, les alliages de surface ne possédant pas, à l'état homogène, ces propriétés.

Signalons bien que ce sont des alliages qui se produisent dans la réaction (d'où un « accrochage » excellent) et que la connaissance des diagrammes d'équilibre est indispensable pour éclaircir ces phénomènes de pénétration; nous avons exposé nos conceptions sur ce point au début de nos études sur la cémentation des alliages ferreux par l'aluminium (4); nous ne les reprendrons pas ici en détail.

Dans le domaine des pénétrations par cément solide, nous indiquions spécialement l'emploi comme cément d'un alliage pulvérisé

(4) *Revue de Métallurgie*, 1925-1926.

des métaux intéressés : celui de la pièce et celui ou ceux de l'apport ; c'est ce que nous avons employé (ferro-aluminium) pour la cémentation des alliages ferreux par l'aluminium ; c'est ce que nous avons fait utiliser dans les nombreuses recherches entreprises sur ces problèmes au Laboratoire de Métallurgie et Travail des Métaux du Conservatoire National des Arts et Métiers et dans des Laboratoires industriels. Il faut, naturellement, choisir avec soin les alliages en question, et le diagramme donne là-dessus de précieuses indications ; il est avantageux de prendre les combinaisons chimiques qui se pulvérisent d'habitude facilement grâce à leur fragilité et donnent une homogénéité excellente du cément ; il est presque toujours avantageux d'additionner quelques 0/0 de chlorure d'ammonium provoquant par décomposition un décapage des pièces et une atmosphère favorable dans ces milieux cémentant solides.

Voyons rapidement les nouveautés en matière de cémentations contre la corrosion.

Dans le domaine des *alliages ferreux*, nous avons la cémentation des alliages ferreux par l'aluminium ou le ferro-aluminium (5) ; on obtient, grâce à la pellicule superficielle d'alumine formée en service, une résistance très remarquable à la corrosion contre l'oxydation à chaud (jusque vers 1000-1100°) ; pour les produits carburés comme la fonte, il est indispensable de malléabiliser en surface sans quoi l'aluminium, ennemi intime du carbone, se refuse à une pénétration.

La cémentation des alliages ferreux par le zinc (shérardisation) ne se répand guère en raison d'un prix de revient élevé et d'une faible efficacité contre la corrosion ordinaire ; au contraire, celle par le silicium, étudiée par M. Léon Guillet (6) est appelée, croyons-nous, à un avenir intéressant dans le cas de la corrosion par les solutions acides, notamment azotiques ; on sait que les ferro-silicium à 15-20 0/0 de silicium sont très résistants à ce genre d'attaque, mais extrêmement fragiles ; une cémentation des aciers ou des fontes dans un ferro-silicium un peu plus riche donne des résultats très remarquables.

Signalons enfin la *nitruration*, étudiée par M. Léon Guillet (7), et dont le but principal est un durcissement considérable, mais on a simultanément une certaine résistance à la corrosion.

Les cémentations du *cuivre et de ses alliages* ont été entreprises par M. Léon Guillet qui a donné un aperçu de ses premiers résultats dans une conférence à l'Association des ingénieurs sortis de l'Ecole de Gand (1926) ; les pénétrations par le nickel, l'étain, le zinc et l'aluminium sont à retenir : on obtient ainsi des améliorations appréciables quant à la dureté et à la résistance à la corrosion ; une cémentation du cuivre dans une poudre de cupro-aluminium à 20 0/0 environ d'aluminium avec addition de 4 à 5 0/0 de chlorure d'ammonium, donne en surface une structure $\alpha + \beta$ de

(5) *Revue de Métallurgie*, 1925-1926.
(6) *C. R.*, 1926.
(7) *Génie civil*, 1927.

« bronze d'aluminium » industriel, les traitements thermiques pouvant influencer très heureusement cet état superficiel.

Enfin, dans le domaine de l'*aluminium, du magnésium et des alliages légers et ultra-légers*, nous avons poursuivi, au cours de ces dernières années, en collaboration avec M. Pérot, des recherches assez approfondies ; nous avons eu à lutter contre les pellicules superficielles oxydées se formant au chauffage et empêchant les pénétrations ; nous avons réussi, néanmoins, en traitant thermiquement des dépôts électrolytiques simples ou complexes ; mais ces traitements sont on ne peut plus délicats et nous ne croyons pas à une possibilité de diffusion industrielle ; les résultats ont été publiés par les Services Technique et Industriel de l'Aéronautique Militaire.

Electrolyse. — Le domaine des dépôts électrolytiques est l'un des plus importants ; il est aussi l'un des plus anciens et c'est sans doute la raison pour laquelle de tels traitements se sont maintenus très tard dans un lamentable empirisme. De multiples ateliers utilisent encore des mélanges de sels qu'ils achètent tout préparés et dont ils ignorent totalement la composition ! Pourtant l'opération est délicate et les facteurs qui la régissent très nombreux, et la déplorable habitude de travailler avec un bandeau sur les yeux, dans l'ignorance absolue des compositions de bains, n'est pas encore près de disparaître ! Aussi les résultats obtenus sont-ils généralement peu satisfaisants : les nickelages, poreux, se ternissent vite ; on cuivre avant nickelage, ce qui ne peut qu'activer la corrosion par effet électrochimique, sur alliages ferreux ou alliages légers ! Mais on a pris l'habitude de voir un dépôt électrolytique se ternir, se piquer ; on sait qu'on doit le nettoyer souvent, et on croit que c'est naturel ! En réalité, tous ces dépôts peuvent donner des protections infiniment supérieures à celles que l'on réalise usuellement ; seulement, il faut pour cela travailler intelligemment en réglant convenablement et contrôlant le traitement.

C'est dans ce but que des études fort poussées ont été conduites au cours de ces dernières années, afin de mettre au point l'exécution de tous ces dépôts ; nous allons passer en revue ces différents traitements.

Cuivrage. — Le cuivrage était très employé autrefois comme sous-couche d'un autre dépôt, soit comme dégraissage-cuivrage, soit comme cuivrage d'épaisseur normale, soit comme cuivrage « à épaisseur » ; il perd très vite de son importance aujourd'hui, d'abord parce que sur la plupart des alliages usuels, le cuivre active la corrosion, ensuite parce qu'il est cher et, en France, presque totalement importé.

Zincage. — Le zincage électrolytique n'est pour ainsi pas utilisé ; c'est pourtant là un traitement facile et efficace, la protection électrochimique sur alliages ferreux et alliages légers étant effective.

Cobaltage. — Nous avons obtenu ici des résultats un peu supérieurs à ceux du nickelage, mais le cobalt est nettement plus cher que le nickel et d'autre part, à l'eau de mer, le dépôt se recouvre très rapidement de petits mollusques qui sont extrêmement friands de cobalt.

Nickelage. — Les procédés modernes de nickelage ont été spécialement étudiés au Conservatoire par M. Marcel Ballay, pour le centre d'information du nickel ; les perfectionnements réalisés dans ce domaine sont extrêmement importants.

C'est aujourd'hui un fait reconnu que les dépôts de nickel de faible épaisseur, disons de l'ordre de 1/100 mm. sont poreux. même lorsque leur exécution est soignée. D'où cette impossibilité de garder brillants les nickelages courants, à moins d'avivages fréquents.

Si l'on augmente l'épaisseur du dépôt pour atteindre 2/100 mm., on obtient au contraire une excellente opacité; d'où l'emploi des nouveaux bains de nickelage rapide à chaud, permettant d'effectuer en une quinzaine de minutes un dépôt de 2 à 2,5/100 mm.

La composition des bains évolue dans la formule générale suivante :

Sulfate simple de nickel	250 à 450 gr. par litre
Chlorure de nickel cristallisé..............	22 gr. par litre
Acide borique............................	22 gr. —
Nitrate de nickel (en solution à 20 0/0).....	0,5 à 1 gr. par litre

La densité de courant est de 5 à 10 ampères, naturellement d'autant plus élevée que la concentration choisie en sulfate de nickel est plus grande; on peut même la monter à une quinzaine d'ampères ; la température est maintenue entre 48 et 52°.

L'opération est évidemment un peu plus délicate à conduire qu'un bain de nickelage froid commun : il faut avoir soin de procéder initialement à un décapage électrolytique acide assez poussé afin de bien « accrocher » le dépôt épais de nickel; le bain de nickelage doit être agité mécaniquement ou par injection d'air; les anodes solubles, en nickel, sont ensachées et doivent être sous un état et dans une pureté déterminés afin de réaliser une bonne vitesse de dissolution que le chlorure de nickel a d'ailleurs pour but de régulariser ; la concentration en nitrate produit un effet très sensible et doit être soigneusement réglée ; le p_H du bain est périodiquement contrôlé et maintenu entre 5,3 et 5,7; enfin le bain doit être filtré assez souvent ou de manière continue.

Ces précautions permettent d'obtenir des dépôts d'une qualité remarquable; de plus les opérations sont très activées par rapport à celles en bain froid et la main-d'œuvre très réduite ; par cette méthode moderne, une cuve de 300 litres peut débiter dans un même temps plus de pièces que cinq cuves de 1200 litres à froid, et le résultat est, comme nous l'avons vu, incomparablement supérieur. Enfin, il est inutile, du moins sur les alliages ferreux, de réaliser un cuivrage initial ; le nickelage épais est déposé directement.

Une autre solution, préconisée pour un bon nickelage, est le nickelage sur cadmiumage, une couche initiale et mince de cadmium donnant l'opacité, un nickelage mince venant ensuite ; mais la récente élévation du prix du cadmium a entravé la diffusion des

dépôts électrolytiques de cadmium dont nous allons cependant dire quelques mots.

Cadmiumage. — Nous avons étudié ce traitement en collaboration avec M. Jean Bary, et c'est la recherche des protections de l'aluminium et des alliages légers contre la corrosion à l'eau de mer qui nous a conduits à approfondir la question; nous avions, en effet, effectué initialement une série de dépôts électrolytiques de toutes sortes de métaux et alliages, et nous avions été immédiatement frappés :

1° De l'adhérence tout à fait remarquable du cadmiumage ;

2° De sa résistance à la corrosion.

Ces deux qualités étant vérifiées sur aluminium et alliages légers, il était évident qu'elles étaient *a fortiori* vraies pour les autres métaux et alliages, les ultra-légers mis à part. Nous avons été ainsi amenés à étendre cette étude et à rechercher les conditions optima de marche du cadmiumage.

Nous ne relaterons pas ici tout le processus de nos travaux qui dépasserait le cadre de cette conférence. Disons simplement que nous nous sommes arrêtés aux bains à base de cyanures, avec anodes solubles ; les caractéristiques de l'opération électrolytique sont tout à fait analogues à celles du nickelage, aussi bien en marche lente qu'en marche rapide. En plus des avantages déjà indiqués, on obtient :

Une parfaite homogénéité du dépôt, même dans des régions très creuses.

Une couleur voisine de celle de l'argent, plus bleutée que le nickel, lequel paraît jaunâtre à côté.

Une opacité remarquable ; le cadmium métal étant lui-même peu attaquable, on a fatalement une excellente résistance à la corrosion, pouvant être évaluée à trois fois celle du zincage électrolytique ; plus particulièrement sur alliages ferreux et sur alliages légers, on a autoprotection par le cadmium, ce qui élimine le genre de critique que l'on peut adresser à ce propos au cuivrage et au nickelage ; la tenue à l'eau de mer est particulièrement bonne.

Mais, le cadmiumage *seul* a un grave défaut : il manque de dureté ; cette dureté est, en effet, intermédiaire entre celles de l'étain et du zinc ; il en résulte une altération assez rapide du brillant de polissage par ternissage mécanique si la pièce est exposée au frottement.

Le dépôt de cadmium seul ne doit donc être appliqué que lorsque les pièces ne supportent pas de frottements ; le domaine des applications est déjà très vaste, surtout sur alliages légers pour lesquels ce traitement est spécialement intéressant.

Mais on peut superposer au dépôt de cadmium une couche d'un autre métal, de nickel par exemple, qui lui donne la dureté et le brillant durable ; et le cadmiumage doit sous cette forme, supplanter à coup sûr un jour tous les dépôts primaires de cuivre lesquels présentent le grave défaut d'autoaltération sur les alliages ferreux et les alliages légers.

Malheureusement, la production du cadmium est encore relativement restreinte, et le développement récent de la consommation

a entraîné au cours de l'an dernier une regrettable élévation des prix; la baisse future amènera une intensification des emplois, et elle viendra fatalement, pour la raison suivante : le cadmium se trouve surtout dans les minerais de zinc; la métallurgie par voie sèche de ce dernier métal ne permettait pas la récupération du cadmium à un prix intéressant; mais une nouvelle méthode d'extraction du zinc par voie humide électrolytique est en train de prendre un grand développement; dans ce nouveau procédé, le cadmium doit être obligatoirement extrait, par précipitation chimique, au début du traitement, sans quoi l'isolement du zinc se fait mal; le cadmium devient donc ainsi un sous-produit obligatoire de la métallurgie du zinc, d'où la baisse certaine de ses cours. Si l'on songe que la production française de zinc est fort importante, il s'en suit qu'au point de vue national, le développement des emplois du cadmium est éminemment souhaitable, surtout lorsque ce métal doit, comme c'est le cas dans les dépôts électrolytiques, remplacer le cuivre, métal totalement importé.

Les bains mis au point évoluent autour des compositions suivantes :

Pour le cadmiumage à froid :

Carbonate de cadmium	12 gr
Cyanure de potassium	36
Phosphate de sodium	5
Ferrocyanure de potassium.......	7,5
Eau............................	100 cc.

avec, en plus, 2 à 3 gr. de gélatine ; les anodes sont en cadmium coulé, l'intensité de 0,8 à 1 ampère; pour des pièces comme des boulons, d'excellents résultats sont obtenus au tonneau ;

Pour le cadmiumage à chaud (50°) :

Carbonate de cadmium............	30 gr.
Cyanure de potassium	50
Soude caustique	20
Eau	1000 cc.

avec également anodes solubles coulées et intensité de courant de 3 à 4 ampères.

Enfin, nous avons réalisé avec succès « le décapage-cadmiumage » en employant, avec des anodes insolubles en fer, à froid, et sous une intensité de 5 à 8 ampères, la composition ci-après :

Carbonate de cadmium...........	6 gr.
Cyanure de potassium	25
Soude caustique	125
Eau	1000 cc.

Chromage. — C'est là un traitement d'application industrielle relativement récente et que nous avons aussi étudié de très près

au Conservatoire avec M. Jean Bary. Il a donné lieu, au cours de ces dernières années, à une campagne, d'origine allemande, d'une intensité inouïe, nos voisins de l'est cherchant non seulement à placer des brevets, mais aussi à créer des débouchés pour leur acide chromique purifié; leurs études, assez approfondies, mettaient en avant les avantages du procédé, laissant à dessein dans l'ombre les difficultés opératoires; des insuccès industriels retentissants nous incitèrent à exécuter des essais dont nous allons résumer les résultats; de leur côté, les Américains et en particulier Schneidewind entreprenaient des recherches sur une échelle très « U. S. A »; les résultats en concordent parfaitement. Nous allons développer quelque peu cette partie de notre sujet, car elle ne manque pas d'intérêt au point de vue purement chimique.

Les *propriétés d'un chromage bien fait* sont nombreuses et accentuées :

D'abord, opacité et très grande résistance à la corrosion (sauf bien entendu, aux actions chlorhydriques);

Ensuite, dureté considérable atteignant presque celle de l'acier nitruré;

Couleur agréable, légèrement bleutée, et brillant durable pouvant être obtenu directement sans grandes difficultés;

Enfin, adhérence très bonne sur cuivre et alliages cuivreux; sur alliages ferreux ou alliages légers, il faut un dépôt initial de cuivre ou mieux de nickel ou de cadmium.

Mais tout ceci n'est obtenu *que si le dépôt est très bien fait*, et les difficultés d'exécution sont, comme nous allons le voir, considérables, au point que pratiquement on n'arrive pas à réaliser l'ensemble ci-dessus.

Les bains industriels actuels sont à base d'acide chromique (250 gr. au litre environ) avec une certaine teneur en sulfate $\left(\frac{CrO^3}{SO^4}\right.$ devant rester voisin de 50, ce rapport pouvant, dans certaines conditions, plus aléatoires, être cependant élevé jusqu'à 100); des adjuvants divers sont recommandables; les meilleurs résultats que nous ayons obtenus émanent de la composition :

	gr. par litre
Acide chromique	250
Sulfate de chrome	4 à 8
Carbonate de sodium cristallisé	14
Acide borique	3 à 8 (suivant le brillant désiré).

Les anodes sont insolubles, en fer, ou mieux en plomb; l'intensité est forte : 13 ampères environ sur alliages ferreux, 20 sur alliages cuivreux, d'où l'obligation d'emploi d'un appareillage assez complexe pour le transport du courant, l'attache des pièces, etc.; enfin la température doit être maintenue de façon assez précise, avec le bain ci-dessus, entre 48 et 52°.

La grande concentration en acide chromique donne un bain violemment corrosif et qui, fonctionnant à chaud, émet des vapeurs chargées de fines vésicules acides extrêmement dangereuses pour

le personnel; d'où obligation de réaliser des cuves à aspiration soignée des vapeurs ; malgré cela, on porte, dans certains ateliers, des masques ; un autre inconvénient de ce pouvoir corrosif élevé est la difficulté de traitement de pièces trempées, les tensions internes donnant des tapures sous l'effet de cette solution acide très forte.

Le dégagement abondant d'hydrogène provoque, en plus, des occlusions gazeuses abondantes dans le dépôt, d'où la très grande dureté, mais un inconvénient immédiat se révèle dans les craquelures, très fréquentes, dans les couches trop chargées en hydrogène : ce défaut est tellement aigu que les Allemands utilisent souvent le procédé de dégazéification de von Bosse ; les pièces sont traitées dans le vide, l'hydrogène occlus étant entraîné par des effluves électriques provoquées par des courants alternatifs à haute tension !

Ensuite, le chromage pénètre mal dans les creux des pièces ; avec les pièces de forme complexe, il faut ou bien employer des anodes de forme, ou bien agiter fortement le bain, mais ce dernier moyen favorise la formation peu recommandable du chromate de chrome dont nous allons parler.

La conduite du bain est difficile : l'oxyde supérieur de chrome CrO^3 est réduit en Cr^2O^3 et oxydes intermédiaires (Cr^{IV} et Cr^{III}) ; ces derniers mettent en suspension ce chromate de chrome qui sous forme colloïdale, augmente fortement la résistance du bain et arrête même son fonctionnement si sa réduction en cations Cr déchargés n'est pas assez active ; le bain, d'abord transparent et d'une couleur rouge foncé, devient ainsi d'un brun foncé opaque.

Un contrôle serré est difficile : la détermination directe du p_H ne donne pas grand'chose à cause du grand pouvoir oxydant de l'acide chromique (dépolarisation des électrodes) ; le dosage de Cr^{IV} et Cr^{III} est plus facile (par l'iode et l'hyposulfite de soude), mais celui de SO^3 est complexe et pourtant le maintien de sa concentration est de toute première importance.

Il résulte de tout cela que le chromage, pour donner le maximum de garantie de bonne exécution, doit coûter très cher, et par le prix des matières premières, et par les frais de contrôle, et par l'amortissement important des installations et par les dépenses courantes de fonctionnement; d'autre part, il faut bien dire que, même avec un contrôle très serré, l'obtention simultanée des propriétés précédemment énumérées n'est pas possible industriellement, d'une manière continue ; on a un dépôt résistant à la corrosion, mais alors il est mou ; ou bien il est dur, mais il se craquelle, etc... Les réactions internes du bain sont, comme nous allons le voir, extrêmement complexes, insuffisamment élucidées ; dans l'état actuel de nos connaissances, nous n'en sommes pas maîtres, surtout dans une marche industrielle. Et alors, on peut bien dire qu'à un chromage défectueux, un bon nickelage est nettement préférable.

Les controverses sur cette opération du chromage ont été extrêmement vives au cours de ces dernières années ; aiguisées par les échecs industriels dont nous avons signalé l'existence, elles ont

donné lieu à des polémiques parfois assez amusantes: c'est le début de cette agitation qui nous avait poussé à mettre le problème à l'étude, à la suite de quoi, il y a deux ans, nous avions fait devant la Société des Ingénieurs civils de France, une communication sur ce traitement; nous avions exposé les inconvénients à côté des avantages; cette communication, nous ne voyons encore aujourd'hui rien à y changer; les perfectionnements souhaités ne sont pas encore venus.

Certains auteurs ont prétendu que les principes de fonctionnement ci-dessus exposés n'avaient rien d'obligatoire : qu'on pouvait employer autre chose que l'acide chromique, qu'on pouvait marcher en anodes solubles ; mais rien n'a été publié dans ce sens et rien ne fonctionne encore, d'une façon pratique, sur ces bases modifiées.

Le dépôt brillant et compact est seulement obtenu sous forte densité de courant et avec une solution concentrée en acide chromique ; c'est là le seul moyen, à notre connaissance, de favoriser la germination et non le grossissement des éléments déposés.

L'anion sulfate non décomposé peut être, lui, remplacé par d'autres; mais il est le plus indiqué puisque l'acide chromique le renferme toujours à l'état d'impureté (8).

Enfin, la nature des anodes a une action certaine sur la formation de Cr^{III} et Cr^{IV}.

Avec l'anode en chrome, le métal se dissout en Cr^{III} plus vite qu'il ne se dépose, et puis ces anodes sont trop onéreuses.

Avec l'anode en fer, il y a accumulation — moindre il est vrai — mais encore trop forte en Cr^{III}, et puis du fer se dissout; c'est l'anode en plomb qui est la meilleure; la forte oxydation à l'anode réoxyde Cr^{III} en Cr^{IV}, d'où production d'un certain équilibre.

Quel est le mécanisme de cette électrolyse? Nous avons souligné sa complexité : les théories sont nombreuses; la suivante, issue de celles de différents auteurs, en particulier de Schneidewind, paraît satisfaisante et coïncide bien avec nos résultats, mais elle ne donne guère de moyens d'action.

Les produits de réduction de l'acide chromique doivent former sur la cathode un diaphragme de structure colloïdale; une certaine orientation des atomes de ce diaphragme, avec l'anion sur la face non contiguë à la cathode, empêcherait la réduction ultérieure de CrO^3.

Ce diaphragme, imperméable à CrO^3, serait par contre poreux à l'hydrogène.

Le diaphragme serait réduit par cet hydrogène avec formation de Cr^{+++} qui se précipite ; CrO^4 se décompose à nouveau au contact de la cathode, et ainsi de suite.

(8) Ceci met bien en évidence le caractère tendancieux de la propagande allemande pour l'acide chromique d'outre-Rhin « rigoureusement exempt d'acide sulfurique »; il n'en contenait pas, mais il fallait en ajouter. L'industrie chimique française produit d'ailleurs maintenant de l'acide chromique qui peut rivaliser très avantageusement avec les acides chromiques allemands les plus purs.

Les propriétés du diaphragme dépendraient surtout des impuretés ou additions de la solution d'acide chromique; en particulier, la perméabilité à l'hydrogène serait due à SO^3 ou à un adjuvant analogue.

L'influence mauvaise d'une trop forte proportion d'ions Cr^{+++} dans le bain s'explique par une réaction inverse de celle de décharge à la cathode : formation de chromate de chrome colloïdal $Cr\,CrO^4$ entre Cr^{+++} et l'acide chromique, lequel diminue, d'où augmentation de la résistance du bain et résultat défavorable souligné plus haut.

Revêtements non métalliques. Brais et goudrons. — On sait que ces corps sont dissous dans un solvant qui les répartit en couche mince.

Il est intéressant de signaler, pour la protection contre la corrosion à l'eau de mer, l'action particulièrement efficace exercée par une faible addition de phénol dans ces produits. M. Chaudron l'a bien vérifié dans ses essais au perhydrol, en ajoutant des traces de phénol sur les pièces ou dans le bain et M. Aubert a mis au point des peintures anticorrosives à base de brai, phénol et benzine, qui procurent une excellente immunité contre les corrosions marines.

Peintures ordinaires. — Dans lesquelles une huile siccative, comme l'huile de bois de Chine, sert de support englobant aux pigments qu'il vaut mieux choisir au maximum d'oxydation; les oxydes métalliques conviennent particulièrement.

Peintures cellulosiques et nitrocellulosiques. — Nous n'insisterons pas sur ces produits. dont on a suffisamment parlé; soulignons seulement leur grand intérêt au point de vue séchage et dureté; mais il faut, pour une bonne adhérence, que le support soit de qualité, avec décapage soigné.

Huiles et graisses, comme par exemple la lanoline; un faible pourcentage d'acidité organique paraît bien nécessaire pour obtenir une efficacité réelle contre la corrosion; c'est ainsi que l'on obtient d'excellentes huiles antirouille en ajoutant à des produits minéraux neutres 0,5 à 1,0 0/0 d'acide oléique dont l'action est complexe mais paraît surtout résider dans la diminution de la tension superficielle (application de la théorie de Vogt).

A souligner que l'adhérence de certaines graisses est réellement tout à fait remarquable : M. Trillat a fait des essais d'adhérence sous des jets d'eau de 10 mètres à la seconde; la graisse ne s'en va pas et pourtant on l'enlève facilement avec un chiffon; M. Trillat explique ce curieux phénomène par une orientation moléculaire dans cette couche mince, le groupement acide (COOH) étant vers l'intérieur, le groupement neutre (CH^3...) vers l'extérieur; les propriétés physiques et chimiques sont ainsi différentes sur les deux faces; l'adhérence est obtenue vers l'intérieur, l'imperméabilité vers l'extérieur.

Emaux vitrifiés. — Très intéressants en raison de leur imperméabilité et de leur dureté, mais ils sont fragiles.

Application. — Signalons la rapide généralisation de l'application à l'aérographe, du moins sur les surfaces pas trop ajourées; ses avantages sur le pinceau sont extrêmement appréciables.

Procédés anodiques. — Les procédés anodiques, mis an point en Angleterre, pour la protection de l'aluminium et du duralumin contre la corrosion, sont fort curieux et efficaces.

La méthode la plus connue est celle de Bengough et Stuart : elle consiste à plonger les pièces dans une solution chaude d'acide chromique ou de chromates ou bichromates dont la composition varie avec celle des produits à traiter.

Les pièces sont en anodes, la cathode étant constituée par une plaque de carbone.

Les conditions opératoires sont délicates ; une certaine courbe de variation de tension doit être rigoureusement observée et elle varie avec la nature des pièces traitées ; par exemple, sur aluminium, dans un bain à 3 0/0 d'acide chromique, maintenu entre 40 et 45°, il faut monter progressivement à 40 volts en 1/4 d'heure; on reste à cette tension pendant 35 minutes; puis on monte à 50 volts en 5 minutes, et on y reste 5 minutes.

Ce traitement provoque la formation d'un mince film superficiel d'alumine anhydre, très adhérent, transparent et brillant, semblable à un vernis ; l'opacité est excellente, comme la résistance à la corrosion. Ce revêtement a de plus la propriété d'absorber une finition comme la lanoline, perfectionnant encore la tenue à la corrosion; ou bien on « finit » avec un produit coloré.

Un autre auteur anglais, Stafford, a mis récemment au point un procédé anodique différent, toujours pour aluminium et alliages légers : il emploie un bain dégageant des ions sulfuriques à l'anode, par exemple, une solution aqueuse à 10 0/0 d'acide sulfurique, avec diverses additions, à 20° environ; on peut effectuer, facultativement, un deuxième traitement anodique dans une solution sulfonitrique ; les courants utilisés sont très intenses, surtout au début de l'opération (une centaine d'ampères); on abaisse ensuite l'intensité.

Déplacement élcctrochimique, *sans source extérieure de courant.* — Cette méthode n'a pas d'application dans l'industrie; les revêtements obtenus ne tiennent pas, soit par défaut d'épaisseur, soit par porosité.

Traitements purement chimiques. — Nous avons là tous les procédés de bronzage ou de décoration divers, mais qui sont restés dans un empirisme profond; ils nécessitent une main-d'œuvre très entraînée, donnent souvent des aspects extrêmement séduisants, mais leur tenue à la corrosion est toujours déplorable.

Il existe, par contre, la méthode récente de *Parkerisation*, que nous avons étudiée il y a deux ans et dont l'intérêt justifie une description assez détaillée.

Le procédé concerne la protection des alliages ferreux seulement, et ceci par un recouvrement chimique de phosphates métalliques complexes; il consiste essentiellement en une immersion des pièces dans un bain très chaud (100° environ) à base d'acide phosphorique, et tenant en plus en solution des phosphates de fer et de manganèse. Les pièces doivent être d'abord convenablement décapées, puis elles sont plongées dans des bacs chauffés contenant ce

bain Parker; pour le traitement des pièces en grande série, on dispose celles-ci dans des paniers ou dans des tonneaux grillagés lesquels sont agités constamment dans le bac par un dispositif mécanique adéquat.

Le traitement dure de une heure à une heure et demie suivant la nature des objets ; voici comment nous expliquons son processus ; l'opération se fait automatiquement en deux temps : — il se produit d'abord une attaque superficielle des pièces par l'acide phosphorique, avec dégagement d'hydrogène et production d'un phosphate de fer secondaire lequel atteint rapidement la limite de saturation. — Deuxième temps : l'attaque est arrêtée par la sursaturation et il se produit sur le métal un dépôt des phosphates en excès. Le recouvrement cristallisé ainsi obtenu, d'une couleur gris-noir et d'une très grande finesse, est extrêmement adhérent puisqu'il se dépose sur un métal légèrement gravé par l'attaque initiale; il est insoluble dans l'eau et très résistant à la corrosion atmosphérique normale.

On peut ensuite faire subir aux pièces une « finition » ayant pour but, soit de leur donner une coloration différente, noire par exemple (genre ferronnerie d'art) soit d'améliorer leur résistance à la corrosion ordinaire ou de leur conférer l'immunité chimique à des agents corrosifs non usuels (eau de mer, acides, essence, etc.). Pour cela les pièces sont placées dans un nouveau bain (il en existe plusieurs formules) ou bien peintes, ou laquées, ou vernies, ou émaillées. La couche proprement dite de phosphates complexes a en effet, en dehors de sa constitution même, la propriété de constituer une base « d'accrochage » de tout premier ordre pour les recouvrements ou protections secondaires.

Nous avons comparé dans nos essais les résistances à la corrosion de la parkerisation, du minium, du nickelage, de l'étamage, des galvanisations à chaud et électrolytique et de la shérardisation; nous avons opéré dans douze réactifs corrosifs différents.

Les résultats d'ensemble peuvent être résumés comme suit : les éprouvettes traitées aux phosphates ont montré une résistance au moins égale et souvent très supérieure aux autres modes de recouvrement, dans l'air, l'eau de conduite, l'eau de mer, l'eau chargée de gaz carbonique, la vapeur d'eau, le vinaigre, les solutions d'eau de Javel, de carbonate, bicarbonate et bisulfite de sodium; dans l'eau aérée, les galvanisations à chaud et électrolytique, et dans l'eau ammoniacale, l'étamage, présentent une très légère supériorité.

Depuis ces recherches initiales, de nombreux essais en service sont venus confirmer ces résultats.

En dehors des qualités de résistance chimique propre et d'adhérence pour une finition, on peut signaler les avantages suivants :

Il ne s'agit pas là d'une superposition simple avec solution de continuité comme dans le cas d'une peinture; il y a d'abord attaque, en quelque sorte incrustation chimique, puis dépôt; il y a une cémentation réelle, la pénétration se produisant sur une profondeur de 1 ou 2/10e de mm., dans les joints des cristaux métalliques superficiels; c'est ce qui explique l'intensité d'adhérence.

La surépaisseur produite est de l'ordre de 5 à 7 millièmes de

millimètre, c'est à dire infime; on peut donc traiter des instruments comme des pieds à coulisse, palmers, etc.

L'élasticité du métal est conservée (application aux ressorts) de même que l'aimantation (pièces de magnétos) et la sonorité (timbres de bicyclettes, etc.).

Enfin, nous ferons la remarque suivante, qui découle de nos observations expérimentales :

Un début d'attaque se propage avec une vitesse très nettement plus lente sur éprouvette phosphatée que sur tout autre des protections étudiées; on sait que sur éprouvette peinte ou laquée, ou protégée électrolytiquement, la corrosion une fois commencée, s'insinue sous le revêtement et le soulève vite; au contraire, avec ce nouveau mode de recouvrement, la propagation est incontestablement freinée; nous croyons qu'il faut voir là, non seulement un effet de l'excellent « accrochage » déjà signalé, mais aussi une absence d'activation galvanique entre les deux produits en présence.

Par contre, il faut, comme en toutes choses, ne pas chercher des applications là où, *a priori*, l'emploi est impossible, par exemple :

Le dépôt ne prend que sur les alliages ferreux, et non sur les alliages de cuivre, les alliages légers, et ultra-légers, les antifrictions, etc. Notons en passant que le cuivrage des pièces en alliages ferreux permet d'effectuer des « réserves » comme dans la cémentation par le carbone;

Les oxydations à température élevée (plus de 750°) percent le revêtement;

Enfin, ce n'est pas un durcissement; la résistance aux frottements usuels est au moins égale à celle d'une laque, mais il ne faut pas voir là une cémentation.

Il est facile de concevoir les applications considérables auxquelles ce procédé est appelé; les résultats industriels déjà obtenus en France sont d'ailleurs des plus encourageants; la production française d'acide phosphorique étant abondante, il y a là un débouché nouveau et important de ce produit.

Des procédés dérivés sont à l'étude pour des applications spéciales.

Signalons pour terminer que M. Boulanger poursuit des essais pleins de promesses sur les protections purement chimiques, d'un mécanisme un peu analogue à celui de la Parkerisation, pour la protection de l'aluminium et des alliages légers contre la corrosion à l'eau de mer.

M. Boulanger obtient avec certains oxydes métalliques en solution bouillante, des dépôts très adhérents, dont la protection est extrêmement satisfaisante, surtout avec une finition.

Conclusions.

Certes, le domaine encore inexploré est encore infiniment vaste, mais les nouveautés ci-dessus sont d'ores et déjà appréciables; un point remarquable à souligner est le temps relativement court mis à les acquérir.

Il faut voir là un effet de l'acuité déjà signalée du problème, laquelle a déclanché bien des efforts; les concentrations de moyens sous forme de Grandes Commissions de Recherches, ou sous l'impulsion des Centres d'Information, ont été des facteurs primordiaux dans cette rapidité de progression.

Et nous terminerons en soulignant cette tendance nouvelle et fort heureuse de rassemblement scientifique et industriel pour l'exploration active et rationnelle d'un grand secteur de recherches; elle a fait ses preuves pour la corrosion; l'exemple en sera certainement suivi dans d'autres domaines.

N° 89. — Préparation rationnelle des bromures et chlorures de mercurammonium. — Bromure de dimercurammonium et chlorure de dimercurammonium cristallisés; par M. Maurice FRANÇOIS (1).

(11.6.1930.)

L'étude des états d'équilibre, qui se produisent quand on fait agir l'ammoniaque concentrée sur les composés $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$, conduit, comme conséquence inévitable, à des règles absolues pour la préparation des dérivés ammoniés du mercure, puisque la teneur des liqueurs ammoniacales en sel d'ammonium libre détermine et conditionne la nature chimique du composé insoluble qui se forme. Si nous reprenons en deux mots, pour mieux nous faire comprendre, les chiffres qui résultent de l'action de l'ammoniaque concentrée sur le composé $HgBr^2.2NH^3$, nous voyons que ce composé $HgBr^2.2NH^3$ ne peut se former et ne peut exister que dans une solution ammoniacale contenant plus de 19 grammes de bromure d'ammonium libre par litre; que le bromure de monomercurammonium HgH^2NBr se forme et existe dans les solutions ammoniacales contenant moins de 19 grammes et plus de 1gr,60 de bromure d'ammonium libre par litre et enfin que le bromure de dimercurammonium Hg^2NBr se forme et existe dans les solutions ammoniacales dont la teneur en bromure d'ammonium libre est inférieure à 1gr,60 par litre. De plus, l'étude des états d'équilibre apprend que, dans chaque cas, l'ammoniaque doit être employée sous un volume convenable (facile à calculer), par rapport au produit à décomposer. Si l'on ne respecte pas ces indications, on n'obtiendra jamais que des mélanges, à moins qu'un hasard heureux n'intervienne.

Mais les conséquences de cette étude des états d'équilibre s'appliquent aussi, aux chiffres près, à toute préparation de dérivés ammoniés du mercure dans laquelle n'intervient pas la potasse caustique. En effet, la plupart des modes de préparation anciens se résument à faire agir de l'ammoniaque sur l'iodure, le bromure ou le chlorure mercurique en présence ou non d'un sel d'ammonium. Or, comme je l'ai déjà signalé, ces sels mercuriques fixent, dans

(1) Voir *Bull. Soc. chim.* (4), t. **45**, p. 616 et 1008 et t. **47**, p. 165 et p. 559.

une action immédiate et préalable, l'ammoniaque pour donner les composés $HgI^2.2NH^3$; $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$, en sorte que l'on retombe dans le cas étudié.

Ces conséquences seraient même encore applicables aux modes de préparation dans lesquels on fait intervenir, en même temps que les réactifs précités, la potasse ou la sonde caustiques. Dans ces cas encore, la formation des dérivés ammoniés est limitée et réversible. Elle est limitée par une certaine teneur en iodure, bromure ou chlorure de potassium libre par litre, variable avec chaque concentration en potasse ou en soude. J'ai étudié plusieurs de ces réactions au point de vue qualitatif et M. Albert Buisson (2) a fait, sous ce point de vue, une étude complète des états d'équilibre qui se produisent quand le composé $Hg^9N^4I^6$ prend naissance au cours du dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler, c'est-à-dire en milieu alcalin par la soude. Les chiffres qui ressortent de la présente étude ne se rapportent évidemment pas à ces cas; mais la nécessité de connaître les états d'équilibre qui les régissent est la même. De toute façon, les préparations où la potasse et la soude interviennent sont brutales et ne conduisent pas aux composés intermédiaires; elles ne sont donc pas intéressantes.

Pour conclure, la connaissance des états d'équilibre joue un rôle capital dans l'établissement d'un mode de préparation des dérivés ammoniés du mercure. Aussi, je me propose de donner ici, d'après cette base, la préparation de trois dérivés bromés et de trois dérivés chlorés J'ai appelé ces modes de préparation, rationnels, voulant entendre par là qu'ils sont basés sur des mesures précises et conduisent sûrement au composé cherché. Ils n'excluent pas les procédés plus économiques ou plus rapides.

Il est utile de préciser les noms et les formules des composés décrits.

Pour les dérivés bromés, le composé $HgBr^2.2NH^3$ doit se nommer bromure mercurique ammoniacal; le composé HgH^2NBr, bromure de monomercurammonium, le composé Hg^2NBr, bromure de dimercurammonium.

Pour les dérivés chlorés, le composé $HgCl^2.2NH^3$ porte le nom de précipité blanc fusible, quand il a été obtenu par voie humide, mais il doit être appelé chlorure mercurique ammoniacal; le composé HgH^2NCl porte le nom de précipité blanc infusible, mais on doit le nommer chlorure de monomercurammonium; le composé $Hg^2NCl.H^2O$ se nomme chlorure de dimercurammonium hydraté.

Cette étude des états d'équilibre m'a conduit à obtenir à l'état de cristaux microscopiques, de forme nette, presque tous ces composés. On peut attribuer cette facilité de cristallisation à la lenteur qui préside à l'établissement des états d'équilibre, lenteur toujours favorable à l'apparition des cristaux, autant qu'à la présence dans les liqueurs de sels d'ammonium agissant comme dissolvants faibles.

(2) BUISSON, *C. R. Acad. Sc.*, 1906; t. **143**, p. 289.

Le plus gros intérêt réside certainement dans la cristallisation du chlorure de dimercurammonium qui n'a, jusqu'ici, été obtenu qu'à l'état amorphe, bien que l'on ait tenté sans succès, pendant plus d'un demi-siècle, de l'obtenir à l'état cristallisé. Il cristallise avec une molécule d'eau et répond à la formule $Hg^2NCl.H^2O$. D'autre part, l'état cristallin du bromure de dimercurammonium Hg^2NBr n'a jamais été nettement démontré ; je l'ai obtenu en cristaux assez gros pour être visibles à l'œil nu.

Préparation rationnelle de $HgBr^2.2NH^3$ amorphe par voie humide

(Bromure mercurique ammoniacal).

La préparation de ce composé par action d'un courant de gaz ammoniac sur le bromure mercurique sec, particulièrement pénible, ne saurait être mise en pratique quand on se propose d'en obtenir de grandes quantités en vue de travaux à faire et il est indispensable d'envisager une préparation par voie humide.

Il résulte de l'étude des états d'équilibre que le composé $HgBr^2.2NH^3$ ne saurait exister dans une solution d'ammoniaque, sans se décomposer, que si cette ammoniaque contient au moins 19 gr. de bromure d'ammonium par litre. On obtiendra donc sûrement le composé $HgBr^2.2NH^3$ en mélangeant volumes égaux d'ammoniaque à 22° contenant 40 gr. de bromure d'ammonium par litre et de solution saturée de bromure mercurique, le liquide final devant nécessairement contenir encore 20 gr. de bromure d'ammonium par litre. Mais, comme il a été démontré que le composé $HgBr^2.2NH^3$ n'a qu'une tension de dissociation très faible, on peut se dispenser d'opérer dans une solution d'ammoniaque concentrée et employer l'ammoniaque diluée, en maintenant toujours la condition que le liquide final contienne 20 gr. de bromure d'ammonium libre par litre.

Du fait que $HgBr^2.2NH^3$ est décomposé par l'ammoniaque en excès ou même par l'eau et passe à l'état de HgH^2NBr ou de Hg^2NBr, il résulte qu'il ne doit pas être lavé, mais seulement essoré avec soin, puis séché à froid sous cloche en présence de potasse. La même observation s'applique à plusieurs des préparations suivantes.

Dans un flacon de deux litres et demi, faire passer la solution suivante rendue limpide par filtration :

Bromure mercurique...........	10 gr.
Bromure d'ammonium..........	50
Eau q. s. pour.................	2 litres

Ajouter 80 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée (D = 0,922) ce qui produit un précipité immédiat. Agiter avec soin et abandonner au repos huit jours.

Ce temps écoulé, faire passer le précipité dans un entonnoir garni d'une plaque de porcelaine perforée et essorer très fortement

à la trompe pour enlever aussi complètement que possible l'eau-mère chargée de bromure d'ammonium. Eviter tout lavage.

Après pression entre des doubles de papier à filtrer, sécher sur la potasse et conserver dans un flacon fermé.

Le rendement est de 11 grammes.

Préparation du même composé $HgBr^2.2NH^3$ à l'état cristallisé.

La préparation est basée sur le fait que le composé à préparer est plus soluble à chaud qu'à froid dans une solution ammoniacale chargée de bromure d'ammonium.

Dans une fiole conique de 500 cc., introduire la solution suivante bien limpide.

Bromure mercurique...............	1gr25
Bromure d'ammonium	5 gr.
Eau distillée q. s. pour.............	250 cc.

Porter sur le bain-marie bouillant. Dès que l'on a constaté que la solution a pris une température voisine de 95°, y faire tomber goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à décantation dont le robinet a été convenablement réglé, une solution ainsi composée :

Bromure d'ammonium.................	5 gr.
Ammoniaque concentré (D = 0.922) ..	10 cc.
Eau q. s. pour........................	250

Les gouttes doivent tomber espacées entre elles d'une seconde environ. On n'agite pas ; le mouvement du liquide en état d'échauffement étant suffisant pour assurer un bon mélange. Ce mélange demeure limpide aussi longtemps qu'il est chaud. Par refroidissement lent, il se produit des cristaux qui sont recueillis après vingt-quatre heures, essorés sans lavage et séchés sur la potasse.

Ces cristaux sont des dodécaèdres rhomboïdaux très nets.

Le rendement est de 1 gramme.

Préparation rationnelle de $HgCl^2.2NH^3$ amorphe par voie humide (Chlorure mercurique ammoniacal. — Précipité blanc fusible).

Le mode de préparation étant exactement le même que pour $HgBr^2.2NH^3$, je ne le répéterai pas. Il y a simplement lieu de mettre dans les formules ci-dessus chlorure mercurique au lieu de bromure mercuriqne et chlorure d'ammonium au lieu de bromure d'ammonium.

Le rendement est également de 11 grammes.

Préparation du composé $HgCl^2.2NH^3$ à l'état cristallisé.

Dans une fiole conique de 750 cc., introduire la solution suivante bien limpide :

Chlorure mercurique.................	0gr625
Chlorure d'ammonium...............	15 gr.
Eau q. s. pour	250 cc.

Placer sur le baln-marie pour porter cette solution à 95°.

Dans une seconde fiole de 300 cc., placer une autre solution comprenant :

Ammoniaque concentrée (D = 0,922..	10 cc.
Chlorure d'ammonium................	15 gr.
Eau q. s. pour.............	250 cc.

Porter également sur le baln-marie. Les deux solutions étant à 95° environ, verser la seconde dans la première. Le mélange est limpide. Laisser refroidir aussi lentement que possible.

Du jour au lendemain, il se dépose des cristaux que l'on essore sans lavage et sèche sur la potasse.

Ces cristaux ont été obtenus par Mitscherlich par un procédé différent. Ce sont des dodécaèdres rhomboïdaux, comme ceux de $HgBr^2.2NH^3$.

Préparation rationnelle du composé HgH^2NBr
(Bromure de monomercurammonium).

De l'étude des états d'équilibre, il résulte que ce composé se forme dans l'action de l'ammoniaque concentrée, employée sous un volume limité, sur le composé $HgBr^2.2NH^3$. Pour des volumes d'ammoniaque plus considérables, le bromure de dimercurammonium jaune apparaît, il faut éviter sa formation en mettant en œuvre un volume judicieusement choisi d'ammoniaque.

En tenant compte de ces considérations, le mode de préparation de HgH^2NBr est le suivant :

Préparer un flacon à émeri d'une contenance de deux litres. Mesurer séparément 1400 cc. d'ammoniaque concentrée (D = 0,922). D'autre part, peser 20 gr. du composé $HgBr^2.2NH^3$ préparé par voie humide, comme il a été dit ci-dessus ; les triturer dans un mortier et les délayer soigneusement dans 20 cc. d'ammoniaque jusqu'à obtenir un pâte bien homogène. S'aidant de l'ammoniaque mesurée faire passer cette pâte dans le flacon de deux litres et finalement transvaser le restant de l'ammoniaque dans ce flacon.

En résumé, on met 20 gr. du composé $HgBr^2.2NH^3$ en contact avec 1400 cc. d'ammoniaque concentrée.

Abandonner pendant un mois en agitant une fois par jour.

Après ce temps, faire passer le dépôt sur une plaque de porcelaine perforée et essorer soigneusement à la trompe sans lavage. Sécher à froid sous une cloche garnie d'acide sulfurique.

Le rendement est de 14.14.

L'analyse du composé ainsi préparé indique un corps pur.

Trouvé : mercure 0/0, 67.45 ; brome 0/0, 27.47 ; azote 0/0, 4.84. — — Composition théorique pour HgH^2NBr : mercure 0/0, 67.56 ; brome 0/0, 27.02 ; azote 0/0, 4.72.

Dans cette préparation, on obtient le composé HgH^2NBr à l'état de très petits prismes incolores groupés en étoiles et seulement

observables à l'objectif n° 7, non à l'état de cristaux dignes de ce nom.

Je l'ai obtenu en cristaux plus volumineux dans une action inverse et je pense que là serait le vrai mode de préparation des cristaux, parce que, dans ce cas, l'apparition de HgH^2NBr est lente. J'avais mis dans un flacon 1 gr. de bromure de dimercurammonium cristallisé Hg^2NBr et 100 cc. d'ammoniaque concentrée contenant 0gr,100 de bromure d'ammonium. Après deux mois, on voyait à l'examen microscopique, les cristaux jaunes de Hg^2NBr corrodés et remplacés par des cristaux incolores et nets de HgH^2NBr.

Préparation rationnelle du composé HgH^2NCl
(Chlorure de monomercurammonium. — Précipité blanc infusible).

Le principe sur lequel est basée cette préparation est le même que celui qui a été indiqué pour la préparation de HgH^2NBr et la technique à suivre est identique.

Préparer un flacon à émeri de deux litres, mesurer séparément 1400 cc. d'ammoniaque concentrée ($D = 0{,}922$) et peser d'autre part 20 gr. de composé $HgCl^2.2NH^3$ préparée par voie humide, comme il est dit précédemment.

Triturer les 20 gr. de $HgCl^2.2NH^3$ dans un mortier de verre, les délayer dans 20 cc. de l'ammoniaque jusqu'à obtenir une pâte homogène. En s'aidant de l'ammoniaque restante, faire passer cette pâte, sans perte, dans le flacon de deux litres. Transvaser dans le flacon l'ammoniaque restante.

Abandonner pendant un mois en agitant une fois par jour.

Après ce temps faire passer le dépôt sur une plaque de porcelaine perforée recouverte d'un papier à filtrer et essorer fortement à la trompe sans lavage. Sécher à froid sous une cloche garnie d'acide sulfurique.

Le rendement est de 11gr,50.

L'analyse montre que le composé obtenu est pur.

Trouvé : mercure 0/0, 79.26 ; chlore 0/0, 14.26 ; azote 0/0, 5.75. — Composition théorique pour HgH^2NCl : mercure 0/0, 79.52 ; chlore 0/0, 14,11 ; azote 0/0, 5.56.

Le composé obtenu dans ces conditions n'offre pas un aspect cristallisé digne d'intérêt.

Préparation rationnelle du bromure de dimercurammonium à l'état cristallisé.

a) Le seul procédé rationnel consiste dans l'action d'un grand volume d'ammoniaque concentrée sur le composé d'addition $HgBr^2.2NH^3$, grand volume pour se mettre en dehors des actions limitées. J'ai montré que la transformation se fait en deux temps : d'abord apparition du composé blanc HgH^2NBr qui se transforme lui-même en bromure de dimercurammonium jaune et, d'après les

tableaux, poar atteindre ce résultat, il faut employer 20 litres environ d'ammoniaque concentrée pour 100 gr. du composé $HgBr^2.2NH^3$.

Dans un flacon à émeri de 10 litres, introduire 25 gr. du composé $HgBr^2.2NH^3$, finement pulvérisé au dernier moment. Ajouter 10 litres d'ammoniaque concentrée ($D = 0,922$); agiter vivement pour bien diviser la poudre et abandonner le flacon pendant un mois en agitant chaque jour. Le dépôt, primitivement blanc, vire au jaune pâle et conserve cette coloration pendant 24 heures environ, il revient au blanc et se transforme enfin définitivement et avec lenteur en Hg^2NBr jaune.

Le bromure de dimercurammonium ainsi obtenu est cristallisé. Les cristaux, que l'on voit briller à l'œil nu et que l'on observe mieux au microscope avec l'objectif n° 3, sont des prismes hexagonaux, les uns terminés par une pyramide hexagonale, les autres par une face perpendiculaire aux arêtes.

Le produit ainsi obtenu fournit à l'analyse :

Trouvé : mercure 0/0, 80.25; brome 0/0, 16.45; azote 0/0, 2.85. — Composition théorique pour Hg^2NBr : mercure 0/0, 80.97; brome 0/0, 16.19; azote 0/0, 2.83.

b) Si l'on a tout particulièrement en vue la production de cristaux plus volumineux, on peut modifier légèrement la préparation précédente de façon à rendre la formation du bromure de dimercurammonium encore plus lente et progressive.

On introduit dans un flacon à émeri d'un litre, $2^{gr},50$ du composé $HgBr^2.2NH^3$ finement pulvérisé au dernier moment et un litre d'ammoniaque concentrée ($D = 0,922$). Après une seule agitation destinée à diviser la poudre, on abandonne le flacon à l'immobilité complète pendant deux mois. On obtient finalement des cristaux jaunes de bromure de dimercurammonium de plusieurs millimètres de longueur.

La théorie de cette préparation est la suivante. Le composé $HgBr^2.2NH^3$ qui occupe le fond du flacon dans un liquide sans mouvement se décompose au contact de l'ammoniaque, d'abord en donnant le composé blanc HgH^2NBr et en produisant du bromure d'ammonium, qui, par raison de densité, demeure à son voisinage au fond du flacon, sous forme d'une solution contenant approximativement 19 gr. de ce bromure d'ammonium par litre. La transformation de HgH^2NBr blanc en Hg^2NBr jaune en est empêchée, puisqu'elle ne commence que quand la teneur du liquide en bromure d'ammonium est d'environ $1^{gr},6$ par litre. Pour que cette transformation se produise, il faut que le bromure d'ammonium diffuse des couches inférieures vers les couches supérieures, ce qui ne se fait que très progressivement. On réalise donc par ce mécanisme, et grâce à la diffusion, les conditions d'une formation très lente, si favorables à la cristallisation.

c) Si l'on se proposait d'obtenir, en vue d'expériences, une quantité importante de bromure de dimercurammonium amorphe suffisamment pur, on pourrait avoir recours à un procédé anciennement

connu, qui consiste à transformer la base de Millon en bromure de dimercurammonium par action de la quantité théorique d'acide bromhydrique dilué.

Si la quantité d'acide est exactement théorique, les réactions susceptibles de donner lieu à des états d'équilibre n'interviennent pas.

On part d'une molécule d'oxyde jaune de mercure (216 gr.), que l'on délaye au mortier dans 250 cc. d'eau et fait passer le tout dans une fiole conique de 500 cc., résistante. On ajoute un excès d'ammoniaque, soit 100 cc. d'ammoniaque conc. et abandonne huit jours en agitant de temps en temps.

L'oxyde de mercure étant transformé en base de Millon ou oxyde de dimercurammonium, composé pratiquement insoluble, on lave bien sans entraîner de dépôt. A la masse pâteuse, on ajoute de l'acide bromhydrique titré, exempt de brome, en quantité rigoureusement théorique, après l'avoir dilué dans 150 cc. d'eau. On abandonne de nouveau huit jours en agitant de temps à autre, puis lave avec soin par décantation et dessèche à l'air.

La base de Millon, de couleur crémeuse, a été transformée par simple saturation en une poudre jaune vif, amorphe, de bromure de dimercurammonium Hg^2NBr.

Le rendement est théorique.

Préparation rationnelle du chlorure de dimercurammonium hydraté $Hg^2NCl.H^2O$ à l'état cristallisé.

a) La théorie de la préparation est la même que pour Hg^2NBr en (*a*).

On choisit un flacon à émeri de 6 litres, un peu plus étroit du bas que du haut et on bâtit une chemise ou une gaine en papier noir épais dans laquelle on pourra engager le flacon après l'avoir rempli. Le chlorure de dimercurammonium est en effet sensible à l'action de la lumière et a tendance à noircir, vraisemblablement par formation de mercure divisé.

D'autre part, on pèse 25 gr. du composé $HgCl^2.2NH^3$ préparé par voie humide et on mesure dans un second flacon cinq litres d'ammoniaque pure concentrée ($D = 0.922$).

Le composé $HgCl^2.2NH^3$ est trituré dans un mortier de verre, puis délayé dans 20 cc. de l'ammoniaque de façon à constituer une pâte bien homogène. En s'aidant de la provision d'ammoniaque, on fait passer cette pâte dans le flacon de six litres et lave le mortier. On ajoute au mélange l'ammoniaque restante.

Après quelques heures pendant lesquelles on agite fréquemment, le flacon de six litres est plongé dans la gaino de papier noir qu'on ramène et plisse autour de son col.

On agite une fois par jour pendant un mois. Après ce temps, on décante le liquide surnageant le dépôt (qui est dense) et le remplace par un litre d'ammoniaque neuve. Nouveau contact de quinze jours, après lequel le dépôt, qui est cristallisé, est recueilli sur un grand filtre sans plis, sans lavage. Le filtre est étalé sur

des doubles de papier absorbant et après 24 heures son contenu est placé dans un petit cristailisoir pour être desséché à froid sur l'acide sulfurique, sous une cloche garnie de papier noir.

Le rendement est de 12 gr.

L'analyse donne:

Trouvé : mercure 0/0, 85.87; chlore 0/0, 7.45; azote 0/0, 3.02. — Composition théorique pour $Hg^2NCl.H^2O$: mercure 0/0, 85.56; chlore 0/0, 7.59; azote 0/0, 2.99; eau, 3.85.

Le produit obtenu, très légèrement coloré en jaune-vert, a l'apparence d'un gros sable quartzeux brillant. Il se montre formé d'octaèdres réguliers de 1 à 2 millimètres de côté plus faciles à observer à la loupe qu'au microscope, même par réflexion.

b) Si l'on vise uniquement la formation de cristaux, on peut ici encore avoir recours à la méthode basée sur la diffusion que nous avons donnée ci-dessus, pour la préparation du bromure de dimercurammonium cristallisé, en changeant seulement la matière qui sert de point de départ, c'est-à-dire en remplaçant les 2^{gr},50 du composé $HgBr^2.2NH^3$ par 2^{gr},50 du composé $HgCl^2.2NH^3$ et en entourant le flacon de papier noir.

c) Comme nous l'avons exposé pour le bromure de dimercurammonium, on peut se procurer rapidement et économiquement de fortes quantités de chlorure de dimercurammonium anhydre en transformant la base de Millon en chlorure correspondant par action de l'acide chlorhydrique dilué employé en quantité théorique.

Il n'y a pas lieu de répéter ce qui a été dit pour le bromure de dimercurammonium, la technique étant absolument identique.

Le rendement est théorique.

Le bromure, aussi bien que le chlorure de dimercurammonium, obtenus par cette voie fournissent à l'analyse des chiffres absolument corrects; le chlorure est le chlorure hydraté $Hg^2NCl.H^2O$.

Dans les modes de préparation que je viens de donner et que j'ai dénommés rationnels parce qu'ils découlent des études de décompositions limitées et réversibles précédemment exposées, j'ai toujours employé l'ammoniaque concentrée, parce que cette ammoniaque avait été employée dans l'étude des états d'équilibre relatifs à $HgI^2.2NH^3$. L'usage de l'ammoniaque concentrée pure est à la fois coûteux et très pénible. Je suis persuadé que l'on obtiendrait aussi bien les composés décrits en remplaçant l'ammoniaque concentrée par de l'ammoniaque diluée, après une étude nouvelle et d'ailleurs facilitée des états d'équilibre. J'ai obtenu en effet le chlorure de dimercurammonium hydraté cristallisé en employant de l'ammoniaque au demi et le bromure de dimercurammonium également cristallisé en employant de l'ammoniaque diluée au dixième.

Si quelque chimiste reprend un jour ces travaux, il fixera facilement les nouvelles conditions pratiques de ces préparations.

N° 90. — Les réactions anormales des propylènes dihalogénés et leur interprétation par la théorie de la synionie; par Albert KIRRMANN (avec la collaboration partielle de M. Jean GRARD).

(6.6.1930.)

INTRODUCTION.

Les propylènes dihalogénés 2,3 sont assez stables et présentent en général des transformations chimiques univoques. La réaction des composés organomagnésiens en particulier, étudiée par M. Lespieau (7), a toujours donné le produit normalement attendu. Il y a échange de l'halogène primaire, exactement, comme dans la réaction des halogénures d'allyle :



$$RMgX + BrCH^2\text{-}CBr{=}CH^2 \rightarrow RCH^2\text{-}CBr{=}CH^2$$

Mais déjà les premiers homologues en C^4 et C^5 présentent des phénomènes de tautomérie ou au moins des réactions anormales, comme l'a montré récemment M. Lespieau (8).

Avec les isomères halogénés en 1,3 et en 3,3.



$$CHX{=}CH\text{-}CH^2X \quad (\alpha)$$
$$CH^2{=}CH\text{-}CHX^2 \quad (\beta)$$

les choses sont encore beaucoup plus compliquées. A vrai dire, la réaction semble encore être normale quand on fait agir les magnésiens de la série aromatique sur le corps bromé de forme α, comme l'ont montré Braun et Kuhn (3). L'analogue chloré se comporte encore de même d'après les expériences de Bert (1).



$$ArMgBr + XCH^2\text{-}CH{=}CHX \rightarrow ArCH^2\text{-}CH{=}CHX$$

Pourtant quelques anomalies avaient déjà été constatées.

1° Le chlorure d'acrylidène et l'épidichlorhydrine donnent tous les deux le même produit par l'action de l'iodure de calcium à 100° (Van Romburgh) (16).



$$\left.\begin{matrix} CHCl{=}CH\text{-}CH^2Cl \\ CH^2{=}CH\text{-}CHCl^2 \end{matrix}\right\} + CaI^2 \rightarrow CHCl{=}CH\text{-}CH^2I$$

2° Quand on prépare le chlorure d'acrylidène par la réaction classique :



$$CH^2{=}CH\text{-}CHO + PCl^5 \rightarrow CH^2{=}CH\text{-}CHCl^2$$

on obtient en plus du produit attendu son isomère $CHCl{=}CH\text{-}CH^2Cl$.

3° Le chlorure d'acrylidène se transforme en épidichlorhydrine par l'acide chlorhydrique concentré à 100° (Van Romburgh) (17).

Ces mêmes relations étroites entre les deux isomères α et β résultent de l'étude que nous avons entreprise sur la réaction des magnésiens de la série grasse.

Contrairement à ce qui se passe avec les magnésiens aromatiques, la réaction est extrêmement complexe. On obtient toujours un mélange de plusieurs produits, dont la séparation, et par conséquent l'identification, est très délicate.

Nous exposerons d'abord l'ensemble des résultats obtenus, ensuite nous essayerons d'en donner une interprétation théorique, et finalement nous décrirons les détails expérimentaux.

Exposé des résultats.

L'étude a porté plus particulièrement sur la forme α. On a fait réagir le propylène dibromé 1,3 ($CH^2Br-CH=CHBr$) sur les magnésiens qui dérivent des halogénures suivants : bromure de phényle, bromure de méthyle, d'éthyle et de propyle ; ce dernier magnésien a été également employé avec le carbure chloré correspondant. Dans l'intention de généraliser cette réaction, nous l'avons étendue à un homologue. le 1,3-dibromo-2-méthylpropylène $CHBr=C(CH^3)-CH^2Br$, en faisant réagir sur lui le bromure d'éthylmagnésium.

Pour étudier la forme β, nous avions d'abord envisagé le corps bromé, mais nos essais de préparation n'ayant pas donné de résultats, nous nous sommes adressés au corps chloré correspondant $CH^2=CH-CHCl^2$. Là encore le réactif a été le bromure de propylmagnésium.

Avec le bromure de phénylmagnésium nous n'avons fait que vérifier l'expérience de Braun et Kuhn (3). Dans tous les essais en série grasse par contre, les réactions ont été anormales, mais nous sommes arrivés à établir la règle suivante :

Quel que soit l'isomère, α ou β, quel que soit l'halogène, Cl ou Br, et quel que soit le magnésien, les réactions multiples constatées sont toujours les mêmes. Seule diffère l'importance relative de ces réactions.

L'isolement des produits étant difficile et leur nombre très élevé, nous n'avons pas pu tenter d'épuiser complètement cette étude. Dans l'ensemble complexe de réactions qui se produisent, nous avons pu mettre nettement en évidence les suivantes :

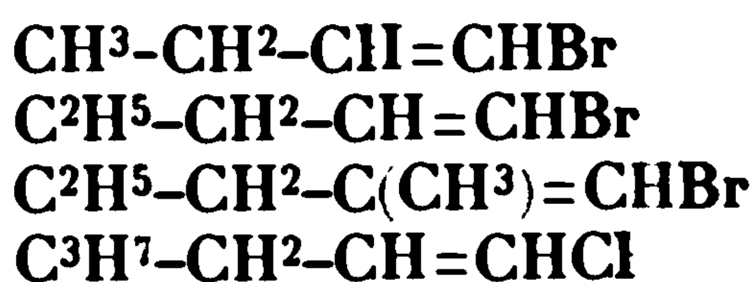
1° La réaction normalement attendue, analogue à celle de M. Lespieau (7) :



$$CHX=CH-CH^2X + RMgBr \rightarrow MgXBr + CHX=CH-CH^2-R$$

Alors que le 2,3-dibromopropylène donne cette réaction avec assez de facilité pour qu'elle soit devenue une méthode classique de préparation, son isomère 1,3 ne conduit au produit analogue qu'avec de très grosses difficultés. Les rendements sont minimes, et la production simultanée d'autres corps rend la purification très délicate, de telle façon que la réaction est inutilisable comme

méthode de préparation. Nous avons pourtant réussi à isoler les composés suivants :



$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHBr$$
$$C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHBr$$
$$C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3){=}CHBr$$
$$C^3H^7\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHCl$$

Ce dernier corps, se formant à partir du composé de forme α avec un rendement tout aussi faible que les corps bromés, a pu être non seulement mis en évidence par réaction de la forme β (chlorure d'acrylidène) sur le bromure de propylmagnésium, mais chose curieuse, dans ce cas où l'on ne prévoit pas la formation de chlorohexène, le rendement est très nettement supérieur à celui des autres cas. Il est voisin de 30 0/0.

A cause de sa production anormale, le chlorohexène a été étudié en détail et sa constitution a été vérifiée avec soin. Il fixe facilement du brome pour donner un chlorodibromohexane. Très réfractaire à l'action de l'alcoolate de sodium, même à 130°, il s'attaque par contre facilement à froid par le sodium pulvérisé en donnant l'hexène-1 par une réaction antérieurement étudiée (A. Kirrmann) (5). Ce sont là précisément les caractères de la fonction halogénure vinylique RCH=CHX.

2° Une réaction où interviennent deux molécules de magnésien et une molécule de dihalogénure. Soit *n* le nombre d'atomes de carbone du magnésien et *p* celui de l'halogénure éthylénique. Le produit formé est alors un carbure éthylénique en C^{2n+p}.



$$C^3H^4X^2 + 2RMgBr \rightarrow (CH{=}CH\text{-}CH^2)R^2$$

Les difficultés d'isoler ce carbure font supposer qu'il n'est pas tout à fait homogène. Mais malgré l'existence éventuelle d'un isomère, nous avons pu montrer, au moins dans un cas, que le produit principal est un carbure linéaire de structure suivante :



$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}R$$

On est ainsi amené a penser que cette réaction fait suite à la précédente. On aurait :



$$R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHX + RMgBr \rightarrow R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}R$$

Ceci est certainement faux. Voici les raisons :

1° Qu'on opère avec un excès de magnésien à une température comprise entre 20 et 30°, ou qu'on effectue la réaction à — 10° en présence d'un excès de dibromopropylène, les rendements respectifs sont assez peu changés ;

2° Les bromures vinyliques ont été préparés par ailleurs (A. Kirrmann) (6), et soumis à l'action des magnésiens dans des conditions variées, dans différents solvants (oxydes de propyle et même de butyle, afin de pouvoir élever la température). On a toujours

retrouvé le bromure intact. Il a été impossible de faire réagir un bromure vinylique linéaire de série grasse sur un magnésien.

Il faudra donc chercher ailleurs le mécanisme de cette réaction.

Avec l'épidibromhydrine, l'importance de cette réaction dépend beaucoup du magnésien. Avec $R=CH^3$ il est difficile de mettre le pentène en évidence; avec $R=C^2H^5$ le rendement en heptène approche de 30 0/0, et on obtient environ 47 0/0 de nonène-4 avec $R=C^3H^7$. Dans ce dernier cas, une oxydation permanganique a permis de préciser la position de la double liaison. On a également obtenu un dibromure distillable.

Le dibromobutène nous a conduits d'une façon analogue et avec un rendement d'environ 30 0/0 à un octène ramifié dont la formule probable est :



$$C^2H^5\text{-}CH=C(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}C^2H^5$$

Dans le cas de l'épidichlorhydrine, le nonène ne se forme qu'en très petite quantité. Avec le chlorure d'acrylidène nous avons également pu isoler un nonène qui, d'après ses constantes, semble être identique aux précédents.

3° La troisième réaction, plus complexe encore, fait intervenir à la fois deux molécules de chacun des deux réactifs. Il se forme en effet un carbure diéthylénique en C^{2n+2p}. La formule brute de ces carbures a été vérifiée par leur réfraction moléculaire et par leur indice de brome. Leur structure n'a pas été étudiée. parce qu'on n'a pas disposé d'une quantité suffisante de produits et parce qu'il semble qu'on n'ait pas affaire à des corps uniques. On a un mélange d'isomère, à en juger par l'allure de la distillation fractionnée. On n'a d'ailleurs jamais réussi à faire cristalliser les tétrabromures qui en dérivent. Nous donnons à ces carbures la formule schématique suivante, indiquant d'après les origines les structures à envisager :



$$(CH=CH\text{-}CH^2)^2R^2$$

On a obtenu ainsi :

Par l'épidibromhydrine et CH^3MgBr un octadiène C^8H^{14}.

Par les trois propylènes dihalogénés étudiés et C^3H^7MgBr, un dodécadiène $C^{12}H^{22}$. C'est l'épidichlorhydrine qui donne ce composé avec le meilleur rendement;

4° Là ne s'arrêtent pas ces réactions compliquées. D'autres produits se forment encore, dont nous avons ébauché l'étude sans qu'il nous ait toutefois été possible d'achever leur identification. D'une part, il y a des carbures encore plus fortement condensés, tel par exemple un carbure en C^{10}, formé par $C^3H^4Br^2 + CH^3MgBr$, possédant tous plusieurs doubles liaisons. D'autre part il existe des composés halogénés. En général leur présence se manifeste par la réaction au fil de cuivre qui persiste après de nombreuses rectifications dans les produits dont le point d'ébullition est de 60° et même davantage supérieur à celui du dernier halogénure identifié. Leur quantité est sensible, parce qu'ils affectent fortement la densité des carbures isolés auxquels ils sont mélangés, seule la rectification sur du sodium a permis d'en débarrasser ces carbures.

Dans un cas pourtant nous avons pu isoler un pareil produit. Par action du dibromoisobutène, il nous semble avoir obtenu un bromodécadiène, $C^{10}H^{17}Br$;

5° Toutes les réactions précitées sont communes à tous les exemples étudiés. Avec le premier terme cependant, l'action de l'épidibromhydrine sur CH^3MgBr, on a obtenu un produit supplémentaire, dont on a vainement cherché l'analogue dans les autres cas. C'est l'érythrène $CH^2=CH-CH=CH^2$. Ce corps tout à fait inattendu a pourtant été nettement mis en évidence et caractérisé par son tétrabromure.

Il nous reste à ajouter un mot sur le dibromoisobutène. Ce corps a été obtenu par action de la potasse sur le tribromoisobutane, lui-même dérivé de l'isobutylène :

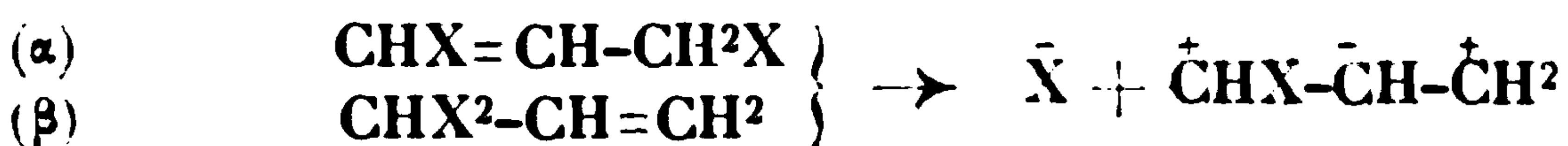


$$CH^2Br-CBr(CH^3)-CH^2Br + KOH \rightarrow CH^2Br-C(CH^3)=CHBr$$

La structure de cette épidibromhydrine substituée a été vérifiée par la formation d'un tétrabromure et d'une acétine. Cette synthèse avait déjà été réalisée dans un travail que nous ignorions au moment où nous l'avons effectué (Mereshkowski) (10). Nous avons également retrouvé comme produits parasites le dibromure $(CH^3)^2C=CBr^2$ et son tétrabromure cristallisé, déjà décrits (Norton et Williams) (12).

Discussion théorique.

Afin d'interpréter à la fois la complexité de ces réactions et leur parallélisme pour les isomères de forme α et β, nous faisons appel à la théorie ionique des réactions organiques, dans la forme où elle a été employée par M. Prévost (13) pour expliquer la transposition allylique. Nos composés sont, en effet, des halogénures d'allyle dans lesquels un atome d'hydrogène est substitué par un deuxième atome d'halogène. Si nous supposons qu'une réaction est précédée par l'ionisation d'un halogène et que cette ionisation entraîne celle de la double liaison, nous arrivons à la même forme activée, quel que soit l'isomère dont nous partons :



$$\begin{matrix}(\alpha) & CHX=CH-CH^2X \\ (\beta) & CHX^2-CH=CH^2\end{matrix} \Big\} \rightarrow \bar{X} + \overset{+}{C}HX-\bar{C}H-\overset{+}{C}H^2$$

α et β sont donc deux isomères *synioniques*, formant un ion tripolaire commun de charge effective globale + 1. Appelons $\overset{+}{T}_1$ cet ion commun.

Si cette ionisation se faisait très facilement, les corps seraient *desmotropes*. Ils ne le sont pas quand ils sont purs, mais ils peuvent le devenir sous l'influence de catalyseurs. C'est ce qui semble se produire pour les dérivés chlorés en présence d'acide chlorhydrique à 100°. Si cette ionisation n'est provoquée que par l'influence d'un réactif, les transformations chimiques ont lieu avec transposition au moins partielle, les corps sont *mésomères*. C'est précisé-

ment ce que nous observons dans les réactions étudiées ici. La réaction de l'iodure de calcium consiste en un remplacement de l'ion $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$ par l'ion $\overset{-}{\mathrm{I}}$. Si ce remplacement se faisait dans la forme de repos $CH^2{=}CH{-}CHCl^2$, nous devrions trouver de l'iode à la place exacte du chlore $CH^2{=}CH{-}CHClI$, Si par contre la molécule est ionisée, l'iode a le choix entre deux places. Puisqu'il se forme exclusivement le composé $CHI{-}CH{=}CHCl$, nous en concluerons qu'elle est la seule stable, il y a *pseudomérie*.

Les magnésiens produisent des effets d'une complexité plus grande, grâce à leur remarquable aptitude réactionnelle. Voici comment nous l'interprétons :

Il y d'abord formation de l'ion tripolaire T_1, le même à partir des deux isomères. Le magnésien doit être supposé ionisé :



Le radical R chargé négativement possède en vertu des charges respectives deux possibilités pour se fixer :

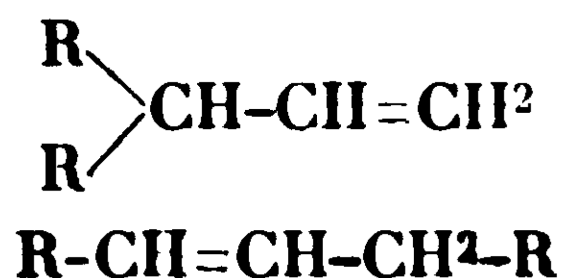


Le produit A est une forme activée de l'halogénure vinylique $CHX{=}CH{-}CH^2{-}R$. On obtient ainsi le produit normalement attendu, stable dans le milieu réactionnel et qui, par conséquent, subsiste.

Le produit B est une forme activée d'un halogénure allylique, $R{-}CHX{-}CH{=}CH^2$, d'une grande aptitude réactionnelle. B s'ionise à son tour pour donner l'ion tripolaire $R{-}\overset{+}{C}H{-}\overset{-}{C}H{-}\overset{+}{C}H^2$, que nous nommerons $\overset{+}{T}_2$.

Nous avons maintenant en présence, les ions $\overset{+}{T}_2$ et $\overset{-}{X}$, provenant de B ainsi que $\overset{-}{R}$ et $\overset{+}{Mg}Br$, provenant du magnésien. X et MgBr se combineront toujours pour former MgBrX. Le sort de T_2 et R est moins univoque. Pour interpréter l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous sommes amenés à envisager une triple évolution.

1° T_2 et R, de signes opposés, se saturent réciproquement, T_2 étant tripolaire, possède deux endroits où peut se fixer le radical R et l'on prévoit deux carbures :



Cette réaction a été étudiée en détail par M. Prévost (14) qui a

effectivement isolé les deux carbures isomères. Nos expériences, à cause des faibles quantités de carbure obtenues, n'ont permis de vérifier nettement que l'existence du deuxième de ces corps.

2° Les charges présentes dans T_2 peuvent en induire une nouvelle sur le carbone contigu et il se forme un ion tétrapolaire :



Alors le radical $\bar{C}H^3$, provenant du magnésien, neutralise $\overset{+}{H}$ au lieu de saturer un pôle positif de l'ion multipolaire, et nous obtenons du méthane d'une part, de l'érythrène de l'autre.

Cette réaction, bien que nous ne l'ayons pas retrouvée chez les homologues, n'est pas le seul exemple où les magnésiens agissent par enlèvement d'hydracide. En effet, le bromure de pseudo-butyle fournit de l'isobutylène par action de CH^3MgI (Späth) (18).

3° L'ion T_2 possède deux charges positives localisées. En interprétant ces charges par les théories actuelles, nous dirons que la structure électronique présente deux lacunes prêtes à recevoir chacun un doublet d'électrons. Il doit donc avoir une forte tendance à capter des doublets. S'il en capte un, il se transforme, tout en conservant sa symétrie, en un autre ion tripolaire de signe opposé :

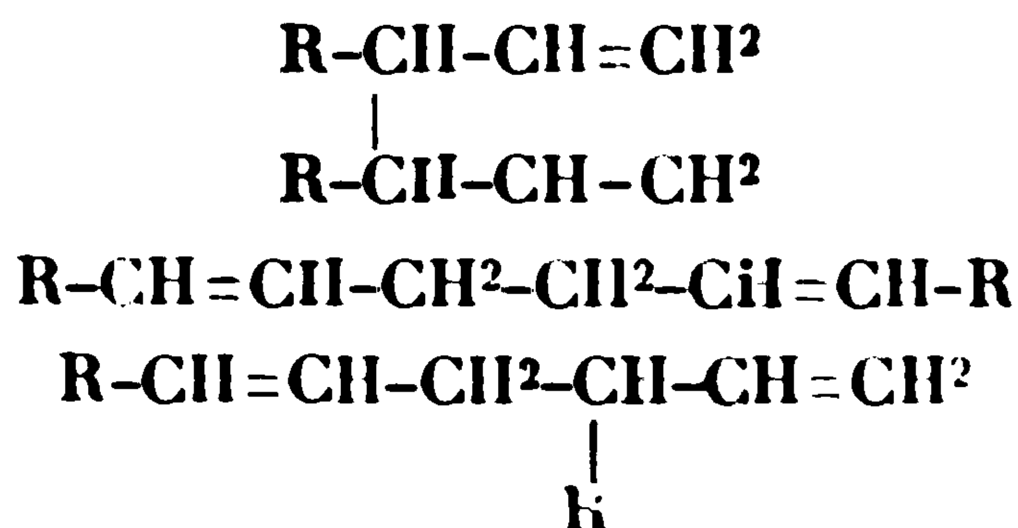


or, seul le radical $\bar{R}$ est susceptible de lui céder les électrons nécessaires, en devenant lui-même $\overset{+}{R}$. Il y a donc en définitive échange des charges entre les radicaux en présence.

Remarquons qu'en langage ordinaire, cela revient à dire qu'il y a double décomposition d'après le schéma suivant :



Nous avons maintenant en présence les ions $\overset{+}{T}_2$ et $\bar{T}_2$. Leur combinaison peut se faire de différentes façons puisque chacun des deux pôles positifs de $\overset{+}{T}_2$ peut venir saturer l'un des deux pôles négatifs de $\bar{T}_2$. Ces quatre combinaisons se réduisent à trois pour raison de symétrie et l'on prévoit en définitive trois carbures isomères de structure $(CH{=}CH{-}CH^2)^2R^2$. Deux d'entre eux sont symétriques et un dissymétrique. Ils répondent aux formules suivantes :



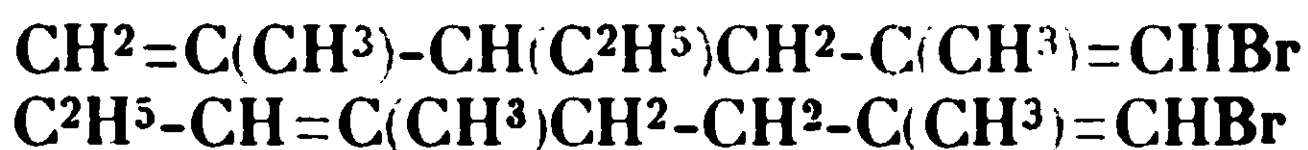
Ces trois carbures, de structure nettement différente, auraient des points d'ébullition relativement éloignés. Aucun d'eux ne serait d'ailleurs érythrénique, et les carbures que nous avons isolés ne présentent effectivement pas l'exaltation érythrénique de la réfraction moléculaire qui est généralement voisine de 1,5.

L'ion $\bar{T}_2$ a encore d'autres possibilités de réagir, puisque $\overset{+}{T}_2$ n'est pas le seul ion positif qui puisse s'y opposer. Il y a en particulier $\overset{+}{T}_1$. Sans développer entièrement ces nouvelles réactions, nous allons les esquisser rapidement, afin de montrer comment elles peuvent rendre compte des observations expérimentales. En fixant $\bar{T}_2$ sur les deux pôles positifs de $\overset{+}{T}_1$, nous prévoyons :


(A') $\overset{+}{C}HX-\bar{C}H-CH^2-T_2$


(B') $T_2-CHX-\bar{C}H-\overset{+}{C}H^2$

A' lequel est en C^{2p+n}, correspond, comme A, à un halogénure vinylique. Pour la réaction $C^3H^7MgBr + CH^2{=}CH-CHCl^2$ par exemple ($n=p=3$), ce serait un chlorononadiène, que la distillation ne permettrait pas de séparer du mélange des dodécadiènes. Mais dans la réaction du dibromoisobutène, il semble bien que nous ayons isolé le composé de structure A', pour lequel on prévoit deux formules développées.


$CH^2{=}C(CH^3)-CH(C^2H^5)CH^2-C(CH^3){=}CHBr$
$C^2H^5-CH{=}C(CH^3)CH^2-CH^2-C(CH^3){=}CHBr$

B', également en C^{2p+n}, est un halogénure allylique et par conséquent instable dans le milieu réactionnel. Comme B il doit réagir sur RMgX. Cette réaction est encore complexe et le développement fait pour B doit être repris. B' forme un ion $\overset{+}{T}_3$. Si T_3 réagit suivant le schéma 1, nous obtenons par $T_3 + R$ les mêmes carbures diéthyléniques en C^{2p+n} que tout à l'heure par $\overset{+}{T}_2 + \bar{T}_2$. Si au contraire l'évolution se fait suivant le schéma 3, nous obtenons un ion négatif $\bar{T}_3$, qui, à son tour, peut se combiner aux trois ions positifs présents : T_1, T_2 et T_3 pour former d'autres carbures. Le nombre de carbures analogues et isomères croît donc à l'infini. Cela explique que nous ayons pu mettre en évidence des carbures supérieurs avec plusieurs doubles liaisons, sans toutefois constater aucun palier net dans la distillation.

Nous avons pu ainsi, par l'application de la théorie de la synionie qui a déjà fait ses preuves, interpréter logiquement la formation des produits essentiels, et par une seule hypothèse supplémentaire, rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux avec toute leur complexité déconcertante.

Cette hypothèse supplémentaire, le changement de signe des radicaux T_2 et T_3, peut encore être appuyée par une analogie. La même hypothèse avait en effet déjà été formulée antérieurement — avec le langage ordinaire à la place du langage ionique — pour l'explication d'une réaction semblable (Binaghi) (2).

Dans la réaction du bromoforme sur C^6H^5MgBr, on prévoit entre autres la formation de bromure de diphénylméthyle $(C^6H^5)^2CHBr$. Mais à sa place on isole effectivement après la réaction son produit de doublement $(C^6H^5)^2CH\text{-}CH(C^6H^5)^2$.

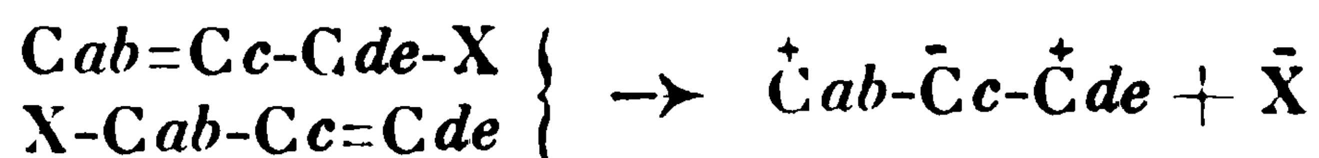
Cet exemple est d'une analogie frappante avec le nôtre : le doublement se fait sur un halogénure non saisissabie, mais qu'on peut supposer formé intermédiairement. Dans les deux cas, le corps halogéné préparé par ailleurs réagit facilement sur les magnésiens.

Pour justifier entièrement notre hypothèse, il faudrait suivre le sort de RX qui devrait se former au moment du changement de signe de l'ion T_2, Ni Binaghi ni nous-mêmes n'avons isolé cet halogénure. Remarquons pourtant que dans notre théorie, contrairemen, à celle de Binaghi, ce n'est pas la molécule RX, assez stable, qui prend naissance, mais l'ensemble de ses ions $\overset{+}{R}$ et $\overset{-}{X}$. Dès lors, il ne paraît plus étonnant que ces ions soient saisis par l'organomagnésien présent pour subir immédiatement la réaction de Jolibois, qui est lente dans les conditions habituelles. Pour les radicaux gras saturés, cette réaction donne de préférence des mélanges de carbures $R + H$ et $R - H$, sauf lorsque $R = CH^3$. Dans ce dernier cas, il se forme de l'éthane que nos expériences ont permis de mettre en évidence. Dans le cas de $R = C^3H^7$ par exemple, nous aurions dû observer un dégagement de propane et de propylène. N'ayant pas encore songé à cette interprétation au moment où nous avons réalisé les expériences, nous n'avons pas spécialement cherché ces gaz, et nous ne pouvons pas affirmer leur existence éventuelle.

Jusqu'ici nous n'avons envisagé que le point de vue qualitatif.

Au point de vue quantitatif, l'interprétation se heurte à une nouvelle difficulté. En effet, la théorie de la synionie, dans le cas de la *synionie parfaite*, prévoit que les résultats dépendent exclusivement de l'ion multipolaire formé et non de la molécule génératrice. Or ceci ne correspond pas aux faits. Le rendement relatif des produits, tous issus de l'ion tripolaire T_1, est variable, non seulement quand on passe de l'épidibromhydrine à son analogue chloré — c'est normal puisqu'un halogène subsiste dans T_1 qui n'est donc pas identique dans les deux cas — mais même quand on passe de l'épidichlorhydrine au chlorure d'acrylidène.

Nous sommes donc obligés de modifier ou de compléter la théorie de la synionie. Cette théorie suppose une double ionisation, celle d'une liaison éthylénique et celle d'un substituant en α par rapport à elle :



$$\left.\begin{array}{l} Cab{=}Cc\text{-}Cde\text{-}X \\ X\text{-}Cab\text{-}Cc{=}Cde \end{array}\right\} \longrightarrow \overset{+}{C}ab\text{-}\overset{-}{C}c\text{-}\overset{+}{C}de + \overset{-}{X}$$

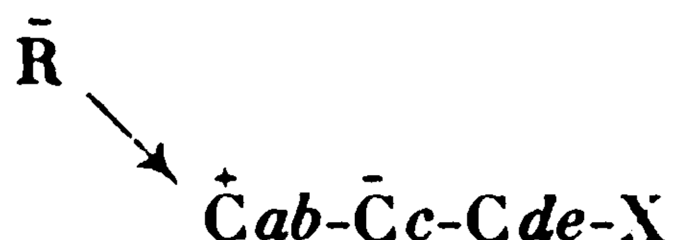
Si l'ion tripolaire T est entièrement libre au moment de la réaction, le rapport des deux composés formés :



ne dépend que des groupes *a*, *b*, *c*, *d*, *e* et se trouve indépendant de la structure primitive.

Si, au contraire, l'ionisation de X est très facile et n'entraîne pas forcément celle de la double liaison, la réaction n'est que partiellement anormale, c'est-à-dire qu'il y a dans les produits de la double décomposition prédominance du produit normalement attendu. C'est le cas de la synionie imparfaite.

Or, il résulte de nos expériences que nous ne sommes en présence ni de l'un ni de l'autre de ces cas, puisque le chlorohexène ne se forme avec un rendement appréciable qu'aux dépens du chlorure d'acrylidène, qui ne saurait lui donner naissance par réaction normale. Nous devons donc envisager un troisième cas, celui où la double liaison s'ouvrirait avant que l'ionisation de X ne soit devenue effective. Cette ouverture peut se faire spontanément ou plutôt par l'influence d'un réactif à polarité prononcée tel qu'un magnésien et surtout son ion $\bar{R}$ qui se forme facilement et existe donc en abondance relative. Cet ion $\bar{R}$ doit alors être attiré par le pôle positif formé et se trouve tout préparé à se combiner avec lui, dès que l'ionisation de X se produit effectivement.



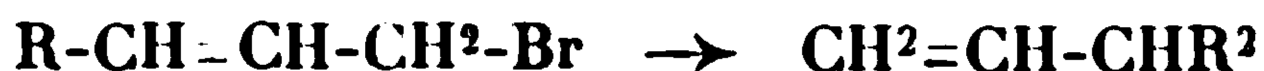
Dans ce cas c'est donc la réaction *anormale* qui domine, et nos observations expérimentales trouvent ainsi une interprétation.

Cette façon de voir est confirmée par la réaction observée sur T_2X. Là, en effet, nous avons été conduit à admettre la formation primaire de l'ion appelé B



et dans le seul cas où l'étude ait été approfondie, $R = C^3H^7$, c'est le produit ainsi prévu qui domine, R-CH=CH-CH²-R.

Remarquons qu'inversement, en partant d'un halogénure de structure opposée, M. Prévost (14) a constaté la prédominance du carbure anormal ramifié ;



ce qui est parfaitement conforme à notre manière de voir. Ainsi se trouvent interprétés, non pas tout à fait sans arbitraire, mais avec un minimum d'hypothèses, tous les résultats expérimentaux de cette réaction compliquée.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX*.

a) *Les matières premières.*

L'épidibromhydrine a été obtenue par le procédé de M. Lespieau. Une légère modification a permis d'améliorer le rendement.

50 gr. d'anhydride phosphorique et 20 gr. d'acide phosphorique cristallisé sont mélangés avec de la pierre ponce granulée. En faisant réagir 160 gr. de dibromhydrine, on obtient 55 gr. de propylène dibromé, c'est-à-dire 37 0/0. Quand on opère sur des quantités plus grandes, le rendement diminue.

Les deux produits chlorés ont été obtenus simultanément par le procédé de Van Romburgh. Voici leurs constantes :

Dichloropropylène 3,3 :
$d^{21} = 1,169$; $n_D^{21} = 1,450$; R.M. $= 25,52$ (th. 25,32)

Dichloropropylène 1,3 :
Eb. $= 109\text{-}110°$; $d^{22} = 1,222$; $n_D^{22} = 1,4735$; R.M. $= 25,50$

Nous ne décrirons pas l'obtention de l'isobutylène dibromé puisqu'elle coïncide avec celle de Mereshkowski (10). Les rendements des réactions et les constantes des produits ont été sensiblement les mêmes. Nous ajouterons seulement le point d'ébullition du dibromoisobutylène qui est de 60° sous 11 mm. (Mereshkowski indique 102° sous 100 mm.).

Ce corps donne par le brome un tétrabromoisobutane que Mouneyrat avait déjà obtenu par une autre voie. Voici les constantes de notre produit :

$Eb_{11} = 134°$; $d_4^{16} = 2,518$; $n_D^{16} = 1,6076$;
R. M. $= 51,34$ (th. 51,73) ; teneur en brome 85,0 0/0 (th. 85,5)

Le dibromobutylène était accompagné d'un isomère, déjà obtenu par Norton et Williams, de formule $(CH^3)^2C = CBr^2$. Voici ses constantes :

$Eb_{11} = 44°$; $Eb_{750} = 155°$; $d_4^{20} = 1,836$; $n_D^{20} = 1,5275$;
R.M. $= 35,86$ (th. 35,73)

b) *La réaction magnésienne.*

Elle a été en général effectuée de la façon suivante :

L'halogénure, en solution dans l'éther anhydre, est introduit par petites portions dans deux molécules de magnésien, légèrement refroidi par de l'eau. On laisse reposer quelques heures et on termine par une heure d'ébullition de l'éther. Quelquefois on obtient deux couches, souvent une masse pâteuse. On traite comme d'ha-

(*) Les expériences relatives aux dérivés chlorés ont été effectuées par M. Jean Grard.

bitude et l'on distille. Il faut procéder à plusieurs tours de distillation très soignée avec une bonne colonne Crismer. Les fractions contenant les carbures ne sont généralement pas assez pures encore. Il faut les attaquer par le sodium et les rectifier à nouveau. La densité du nonène par exemple, est ainsi passée de 0,780 à 0,732, celle du dodécadiène de 0,810 à 0,778.

Voici les produits obtenus avec le 1.3 dibromopropylène et différents magnésiens :

C^6H^7MgBr. — Nous avons obtenu comme Braun, le γ-bromoallylbenzène avec un rendement de 50 0/0. Cet auteur semble avoir eu un mauvais rendement et ne donne que le point d'ébullition du produit. Voici les constantes : Eb. 106-107° sous 12 mm. ; $d_4^{18} = 1,3418$; $n_4^{18} = 1,5629$; R. M. 47,68 ; théorique 47,71.

CH^3MgBr. — On a pu isoler les produits suivants :

1° De l'éthane, mélangé d'un peu de méthane, représentant environ 30 0/0 du magnésien. (C'est un gaz brûlant avec une flamme peu éclairante, n'absorbant pas le brome et dont la densité donne un poids moléculaire de 28. Une combustion eudiométrique confirme que c'est un mélange d'éthane et de méthane.) Ce gaz se dégage dès 0°. Or le magnésien avait été porté à ébullition avant de réagir. L'éthane provient donc certainement de la réaction.

2° De l'érythrène (recueilli à —20°, distillant à partir de + 6° et se séparant mal de l'éther, fournissant avec le brome des cristaux qui fondent à 116° tant purs que mélangés avec un tétrabromure de provenance différente). La quantité est d'environ 5 0/0.

3° L'addition de brome à l'éther permet d'isoler une faible quantité de dibromopentane, indiquant qu'il y existait du pentène ($Eb_{14} = 62$-63° ; $Eb_{760} = 160$-177° ; $d^{21} = 1,660$; $n^{21} = 1,5066$).

4° Du bromobutène qu'on n'a pas obtenu très pur (Eb. 92-94,; $d^{17} = 1,230$; $n^{17} = 1,450$). Ce composé a été décrit par M. Lepingle (9).

5° De l'octadiène (Eb. 118-120° ; $d^{17} = 0,748$° ; $n^{17} = 1,4292$; R. M. 37,93; théorique 38,21 ; addition de brome 3 at. 5 par molécule).

6° Un carbure qui peut être $C^{10}H^{18}$ ou $C^{10}H^{16}$ ($Eb_{12} = 70$-80°; $d^{20} = 0,808$; $n^{20} = 1,4618$; indice de brome 4 at 2 par molécule).

Les mêmes résultats ont été obtenus avec un magnésien préalablement centrifugé et par conséquent totalement exempt de poudres métalliques.

C^2H^5MgBr. — On a obtenu : 1° de l'heptène avec un rendement de 30 0/0 par rapport au propylène dibromé (Eb. 94-96°; $d^{15} = 0,701$; $n^{15} = 1,406$).

2° Le 1-bromopentène-1 (Eb. 116-120°; $d^{19} — 1,254$; $n^{19} = 1,4624$; R. M. 32,70; théorique 32,60).

C^3H^7MgBr. — Voici les produits isolés :

1° Hexane, environ 5 0/0 (Eb. = 66-70°; $n^{19} = 1,3825$; ne fixe pas le brome). Cet hexane pouvait préexister dans le magnésien.

2° Du nonène-4, environ 47 0/0 (Eb. 144-146° ; $d^{18} = 0,732$; $n^{18} = 1,4212$; R. M. 43,67; théorique 43,29). Sa structure est vérifiée par une oxydation permanganique qui a donné les acides butyrique et *n*-valérianique. Il lui correspond un dibromononane (Eb. 119-120° sous 12 mm.; $d^{17} = 1,410$; $n^{17} = 1,4988$; R. M. 59,52; théorique 59,29).

3° Un carbure $C^{12}H^{22}$ (Eb. 83-88° sous 13 mm.; $d^{18} = 0,778$; $n^{18} = 1,4470$; R. M. 57,28; théorique 56,68; addition de brome 3 at. 94 par molécule). Le tétrabromure ne cristallise pas. Il distille à 170-180° sous 2 mm. 3.

4° Un carbure fixant du brome et bouillant à 125-135° sous 13 mm. Ses constantes : $d^{17} = 0,803$; $n^{17} = 1,4710$,

Avec le 1.3-dibromo-2-méthylpropylène et le bromure d'éthylmagnésium on a isolé :

1° De l'octène avec un rendement d'environ 30 0/0. (Eb. 118-121°; $d^{20} = 0,733$; $n^{20} = 1,4182$; R. M. 38,52; théorique 38,53).

2° Du bromohexène ($Eb_{13} = 39°$; $Eb^{760} = 148°$; $d^{21} = 1,224$; $n^{21} = 1,4677$; R. M. 37,00; théorique 37,20; teneur en brome 48,6 0/0, théorique 49,0).

Un produit qui semble être un bromodécadiène $C^{10}H^{17}Br$ ($Eb_{13} = 96$-100°; $d^{18} = 1,119$; $n^{18} = 1,487$; R. M. 55,91; théorique 55,26). Malheureusement des raisons matérielles nous ont empêché de faire le dosage de brome qui serait nécessaire pour confirmer cette identification.

Avec le chlorure d'acrylidène et le bromure de propylmagnésium :

1° De l'hexane, provenant probablement de la formation du magnésien.

2° Du chlorohexène $C^6H^{11}Cl$ avec un rendement voisin de 25 0/0. Eb. 121-121°,5; $d^{22} = 0,8872$; $n^{22} = 1,4300$; R. M. 34,50 (th. 34,31); teneur en chlore 29,5 0/0 (th. 29,9).

Ce corps fixe du brome pour donner un chlorodibromohexane



$CH^3(CH^2)^3CHBrCHClBr$

dont les constantes sont :

Eb. 107° sous 13 mm.; $n^{24} = 1,515$; $d^{24} = 1,664$; R. M. 50,39 (th. 50,30). Un dosage d'halogène donne 185,5 0/0 d'halogénure d'argent (th. 186,3). Le chlorohexène possède bien une constitution vinylique : son halogène est réfractaire à l'alcoolate de sodium à 130°; le sodium métallique, par contre, l'attaque facilement avec formation d'hexène (Eb. = 64°; $n^{22} = 1,388$; $d^{22} = 0,672$; R. M. 29,49 (th. 29,44), suivant une réaction bien étudiée (Kirrmann, 5).

Du nonène-4. C^9H^{18} (Eb. = 44-46°, sous 12 mm.; $n^{22} = 1,4185$; $d^{22} = 0,7287$; R. M. 43,61 (th. 43,29).

4° Du dodécadiène $C^{12}H^{22}$ avec un rendement d'environ 35 0/0 ($Eb_{11} = 79$-84°; $d^{22} = 0,779$; $n^{22} = 1,444$; R. M. 56,68; (th. 56,61); absorption de brome à froid 3 at. 97, par molécule de carbure).

Avec l'épidichlorhydrine on a trouvé les mêmes produits que ci-dessus. Le rendement en chlorohexène était très faible, celui en dodécadiène par contre un peu plus grand.

c) *Essai de réaction de bromures vinyliques sur les magnésiens* :

1° 30 gr. de bromoheptène $C^5H^{11}-CH=CHBr$ sont chauffés pendant 5 heures au réfrigérant ascendant avec un excès de bromure de méthylmagnésium dans l'éther. On retrouve après distillation

28 gr. de bromoheptène inaltéré. On ne trouve pas trace d'octène.

2° 10 gr. de bromobutène sont chauffés avec CH^3MgBr dans l'oxyde de propyle pendant 3 heures. On ne trouve pas trace de pentène, bien que les deux réactifs soient partiellement attaqués.

3° 15 gr. de bromopropylène sont chauffés dans l'anisol pendant 6 heures à 110° avec C^2H^5MgBr. Pas de pentène.

4° Même expérience dans l'oxyde de butyle pendant 17 heures. Pas de pentène.

Bibliographie.

(1) Bert, *Bull. Soc. chim.* [4], 1926; t. **39**, p. 748.
(2) Binaghi, *Gazz.*, 1922; t. **52**, p. 132.
(3) Braun et Kuhn, *D. ch. G.*, 1925; t. **58**, p. 2168.
(4) Jolibois, *C. R.*, 1912; t. **155**, p. 213.
(5) Kirrmann, *C. R.*, 1925; t. **181**, p. 671.
(6) Kirrmann, *Bull. Soc. chim.* [4], 1927; t. **41**, p. 316.
(7) Lespieau, *Bull. Soc. chim.* [4], 1921; t. **29**, p. 528.
(8) Lespieau et Wiemann, *Bull. Soc. chim.*, 1928; t. **45**, p. 627.
(9) Lepingle, *Bull. Soc. chim.* [4], 1926; t. **39**, p. 748.
(10) Mereshkowski, *Centralblatt*, 1914; t. **1**, p. 2160.
(11) Mouneyrat, *Ann.* [7], t. **20**, p. 564.
(12) Norton et Williams, *Am.*, t. **9**, p. 88.
(13) Prévost, *C. R.*, 1927; t. **185**, p. 132.
(14) Prévost, *C. R.*, 1928; t. **187**, p. 946.
(15) Prévost, *C. R.*, 1928; t. **187**, p. 1052.
(16) Van Romburgh, *Bull. Soc. chim.* [2], 1884; t. **41**, p. 189.
(17) Van Romburgh, *Bull. Soc. chim.* [2], 1881; t. **36**, p. 556.
(18) Spath, *Monatsh.*, 1913, t. **34**, p. 1980.

(Laboratoire de chimie de l'Ecole Normale Supérieure.)

N° 91. — Préparation de dibromures β et de carbures triméthyléniques; R. LESPIEAU.

(25.6.1930.)

On ne connait à l'heure actuelle qu'un nombre assez restreint de carbures triméthylénlques: dans la dernière édition du Beilstein on trouve le monométhyl-, les deux diméthyl-, les deux triméthyltriméthylènes; à ceux-ci il convient d'ajouter l'éthyltriméthylène découvert par Rosanow. A l'exception de ce dernier, tous ont été préparés par l'action de la poudre de zinc, en présence d'alcool, sur des bromures obtenus à partir de glycols β.

Or actuellement il semble plus simple de faire ces dibromures en fixant de l'acide bromhydrique sur les bromures α-éthyléniques, dérivant des alcools correspondants, parce qu'on peut préparer sans trop de difficultés nombre de ces derniers en attaquant les dérivés magnésiens mixtes par l'acroléine ou par l'aldéhyde crotonique.

J'ai cherché à voir ce que donnerait cette méthode, dont j'avais amorcé l'étude dans un travail fait en collaboration avec M. Wiemann, et publié au *Bulletin* (4e série, t. **45**, p. 627).

Avant d'aller plus loin j'ai cru devoir relire les publications relatives à la fixation de l'acide bromhydrique sur le bromure d'allyle; elles sont assez décevantes. Erlenmeyer en a résumé un certain nombre (*Lieb. Ann.*, t. **197**, p. 180). L'accord sur le côté qualitatif est certain, il se fait simultanément du bromure de propylène et du bromure de triméthylène, mais en ce qui concerne le côté quantitatif le désaccord est complet. Un auteur indique qu'en opérant d'une certaine manière il a obtenu presque uniquement du bromure de triméthylène, un autre déclare qu'en opérant ainsi il n'a eu que 7 parties de celui-ci pour 92 parties de son isomère. Et le désaccord persiste pour d'autres conditions expérimentales. Ceci donne à penser que la proportion dépend de conditions peu faciles à déterminer.

La séparation complète des deux dibromures en question est malaisée, bien qu'ils présentent une différence de 23° dans leurs points d'ébullition. Aussi en est-on encore à se demander si la présence de propylène, que beaucoup d'auteurs ont signalée dans le triméthylène provenant de l'action du zinc sur son dibromure, ne serait pas due à la présence d'un peu de bromure de propylène dans son isomère, jugé pourtant pur, quoique à vrai dire rien ne prouve qu'on ne puisse pas accuser le bromure de zinc d'avoir produit une isomérisation.

Recherche relative à l'éthyltriméthylène. — Dans les cas que j'ai examinés les difficultés sont plus grandes encore. Soit, par exemple, le bromure $CH^2Br.CH{=}CH.CH^2.CH^3$; il réagit souvent, en particulier sur les dérivés magnésiens mixtes, comme s'il avait et la formule précédent et celle-ci : $CH^2{=}CH.CHBr.CH^2CH^3$. En admettant qu'il en soit ainsi quand il fixe l'acide bromhydrique, on doit prévoir la production de trois dibromures, que j'écris dans l'ordre des points d'ébullition croissants : le 2,3 $CH^3CHBr.CHBr.C^2H^5$, le 1,2 $CH^2Br.CHBr.CH^2.C^2H^5$, le 1,3 $CH^2Br.CH^2.CHBr.C^2H^5$, et cette prévision se réalise. Seulement les différences de points d'ébullitions entre deux isomères ne sont plus de 23°, elles sont de l'ordre de 7° (en suivant l'ordre ci-dessus). On se l'explique, d'abord parce que de telles différences s'atténuent quand on passe d'une série de corps à une série homologue plus élevée, et puis surtout parce que dans la série en C^3 l'un des bromures possède seul une fonction bromure primaire, tandis que dans la série en C^5 les dibromures 1,2 et 1,3 ont tous deux cette fonction.

J'ai préparé 250 gr. du mélange des trois bromures en question, et malgré les nombreuses rectifications qui ont été faites, la séparation des trois corps n'a pu être qu'approximative, tout au moins en ce qui concerne les deux premiers.

Les essais de fixation d'acide bromhydrique ont été conduits de diverses façons : 1° On a saturé le bromure éthylénique (288 gr.) d'hydracide à — 15°, scellé alors le matras qui le contenait, et maintenu celui-ci 5 heures à 100°; on a ensuite distillé tel quel; 2° on a opéré comme précédemment, sauf qu'au lieu de distiller,

on a saturé à nouveau à — 15°, reporté 5 heures à 100°, resaturé une troisième fois à — 15° et chauffé encore 5 heures; 3° on a envoyé pendant 5 heures un courant d'acide bromhydrique dans un ballon maintenu à 100°, qui renfermait le bromure éthylénique; 4° on a maintenu pendant 5 jours à 40° le monobromure saturé d'hydracide à — 15°.

On a fractionné les liquides provenant de ces diverses opérations d'abord sous pression peu réduite pour expulser l'hydracide non fixé, et récupérer le monobromure inaltéré, ensuite sous 12 à 15 mm. On se servait d'une bonne colonne Crismer, et répétait l'opération tant que cela était possible avec les quantités de liquides dont on disposait. On a fini par isoler ainsi trois portions que nous désignerons par les lettres α, β, ε, réservant δ pour le bromure primitif. Les portions α, β, ε donnent toutes au dosage de brome des nombres en accord avec la formule $C^5H^{10}Br^2$.

Avec le troisième mode opératoire on ne retrouve guère que du δ; avec le quatrième on en a beaucoup aussi, mais avec un peu de β et d'ε; avec le premier on retrouve toujours environ 72 0/0 de δ, mêlé à quatre fois plus de β que d'ε; il n'y a pour ainsi dire pas d'α. Le deuxième n'a été mis en œuvre qu'une fois, il a donné 33 0/0 de δ, le reste renfermait de l'α, du β et de l'ε dans le rapport 10, 10 et 1. Si ce résultat bien constaté se confirmait lors de nouveaux essais, cela prouverait que β et ε à chaud, en présence d'acide bromhydrique peuvent se transformer en partie en α.

La portion α ne contient guère que le bromure 2,3 $CH^3.CHBr.CHBr.C^2H^5$; redistillée à deux reprises elle a passé chaque fois à 61-62° sous 15 mm. Sous 750 elle passait à 178°, mais alors colorée. Elle avait à 20°, *d* 1,673, *n* 1,5064, d'où R. M. 40,87 (théorie 40,82). Mlle van Riesseghen avait déjà préparé ce dibromure à partir du carbure éthylénique correspondant, M. Rosanow aussi. La première indique Eb. = 60°,5-61° sous 14 mm., le deuxième Eb. = 178° sous la pression ordinaire, avec à 20°, *d* 1.6782 et *n* 1,50783. R. M. : 40,91.

Si la fraction α a bien la formule en question, elle doit donner par la poudre de zinc et l'alcool le pentène-2, qui a fait déjà l'objet de nombreux travaux, Auwers, Rosanow, Sherrill, d'autres encore l'ont étudié et donné sur lui des renseignements légèrement différents, peut-être parce que ce corps offre l'isomérie *cis* et *trans*. Le point d'ébullition varie de 35,85 à 36,1, la densité à 20° de 0,6499 à 0,6503. l'indice à 20° de 1,37849 à 1,37965, la R. M. de 24,86 à 24,88. J'ai obtenu avec un bon rendement un carbure C^5H^{10}, Eb. = 35°,5-36°,2 ayant à 20°, *d* 0,6504, *n* 1,3771 d'où R. M. 24,87.

Mais le liquide α était-il exempt de l'isomère 1,2, $CH^2Br.CHBr.CH^2.C^2H^5$? Pour le savoir on a attaqué ce qu'il en restait par la potasse alcoolique et on a obtenu ainsi un carbure de premier jet qui lavé et séché à passé de 43° à 55°, mais surtout à 55°; or le pentine vrai passe à 40° et le pentine $CH^3.C{\equiv}C.CH^2.C^2H^5$ à 55°, il n'y avait certainement pas beaucoup du premier, car le mélange ne donnait rien avec le chlorure cuivreux ou le nitrate d'argent ammoniacaux. Néanmoins on a redistillé le carbure en utilisant une bonne colonne, recueilli à part la première goutte, et vérifié

qu'elle donnait nettement les réactions caractéristiques des carbures acétyléniques vrais. Il y avait donc de faibles quantités de dibromure 1,2 dans la portion α.

Entre 61 et 68° sous 15 mm. il n'a passé à peu près rien. Entre 68° et 72° on a eu la portion ε. D'une part elle est très peu abondante, et de l'autre on a beau la fractionner, chaque fraction donne toujours une portion passant au-dessus de 75° sous 15 mm. On a cessé de la rectifier quand on n'a plus eu que 15 gr. passant entre 68 et 72° sous 13 mm. Cette portion, qui n'offre pas les caractères d'un corps pur, traitée par la potasse alcoolique, a fourni un peu plus d'un centimètre cube d'un liquide plus léger que l'eau, lequel a donné avec le nitrate d'argent alcoolique un peu plus d'un gramme d'un précipité renfermant 62,59 0/0 d'argent. Or $NO^3Ag.AgC\equiv C.C^3H^7$ veut 62,59. On peut conclure que la portion ε est constituée en majeure partie par le bromure 1,2 $CH^2Br.CHBr.CH^2.C^2H^5$, mais que ce corps ne se forme qu'en faible quantité dans les réactions que nous avons énumérées ci-dessus.

La fraction β passe de 75° à 76°,5 sous 12 mm. Une portion redistillée sous la pression ordinaire a passé à 195° en se colorant. Nous avons indiqué (*loc. cit.*) les raisons qui nous font admettre que cette fraction ne renferme guère que le dibromure 1,3 de Rosanow, $CH^2Br.CH^2.CHBr.C^2H^5$. Depuis, nous avons observé le point d'ébullition de 195°, en accord avec le nombre de Rosanow. Ce dernier avait obtenu son dibromure en attaquant l'éthyltriméthylène par le brome; inversement nous devions, en attaquant notre dibromure par le zinc et l'alcool, obtenir l'éthyltriméthylène auquel Rosanow est arrivé par une toute autre voie (*Centbl.* 1923; t. **1**, p. 1490).

Nous avons, en effet, obtenu un liquide répondant à la formule C^5H^{10}, bouillant à 34°,5 sous 743 mm., ayant à 22°, $D = 0{,}6738$, $n_D = 1{,}3785$, d'où R. M.: 23,98. Rosanow donne des nombres un peu différents; mais comme nous sommes partis d'un mélange de dibromures difficiles à séparer, on peut se demander si notre liquide ne contenait pas en outre de l'éthyltriméthylène une certaine quantité de pentènes, ce qui amoindrirait sa densité. Il en faudrait toutefois beaucoup pour expliquer l'écart. Le pentène-1 bout à 30°, et notre liquide passait bien à 34°,5 sous 743 mm.; quant au pentène-2, bouillant sensiblement à 36°, il ne pourrait provenir que de son dibromure, lequel bouillant 17° plus bas que celui dont nous nous sommes servi, ne pouvait être présent en quantité notable.

Néanmoins, il fallait chercher à éliminer les pentènes s'il s'en trouvait et pour cela nous avons utilisé l'attaque par les solutions de permanganate à 1 0/0. Ce moyen est-il sûr ? Certains composés triméthyléniques résistent bien à ce réactif, mais la chose est loin d'être générale, si l'on en croit ce qui a été publié à ce sujet. On peut rappeler que chez les carbures saturés il y attaque lorsqu'il s'y rencontre un carbone tertiaire et il s'en trouve justement un chez l'éthyltriméthylène. Habituellement l'attaque n'a lieu qu'à chaud, mais il y a des exceptions, Zelinsky a observé que le méthyl-3-pentane est attaqué rapidement à froid; il a trouvé qu'il

en était de même du diméthyl-1.2-triméthylène. Cependant on pouvait espérer qu'ici les pentènes seraient attaqués avant leur isomère triméthylénique; dans ce cas la densité du liquide récupéré devrait être supérieure à celle du liquide primitif.

A 20° (température ambiante) l'attaque a été rapide. On a ainsi détruit environ les deux cinquièmes du liquide et repris ses constantes après redistillation. On a trouvé : Eb. = 35°,75 sous 765 mm.; à 20°, D = 0,6764; n = 1,3789; R. M. : 23,91, soit une exaltation, 0,81. On voit que la densité a à peine augmenté.

Le point d'ébullition est très voisin de celui indiqué par Rosanow, 36°-36°,5 mais la densité, quoique notablement supérieure à celles des pentènes, est inférieure à celle donnée par notre prédécesseur 0,6832. On peut conclure que nous avons eu un autre carbure qu'un pentène, et celui-ci ne peut être que l'éthyltriméthylène (l'analyse a donné ; C 84,95; H 14,50). Mais il ne semble pas possible pour l'instant de dire si ce produit était ou non exempt de pentènes, c'est-à-dire plus ou moins pur que celui de Rosanow.

La comparaison des constantes physiques serait d'un grand secours pour élucider une question de ce genre, si l'on disposait d'un assez grand nombre de données certaines et concordantes. Mais ce n'est pas le cas, il y a des divergences parfois assez fortes entre les divers observateurs.

Voici quelques densités prises à 20° par Gustavson, Zelinsky, Ostling (*J. f. prak. Ch. Neue Folge*, t. **58**, p. 459 et t. **84**, p. 548; *Chem. Soc.*. t. **101**, p. 460) Rosanow et nous :

Diméthyltriméthylène-1.1.......	0,6604 (Gust.)
— — -1.2.......	0,6806 (Zel.); 0,6776 (Öst.)
Ethyltriméthylène-1	0,6832 (Ros.); 0,6761 (Lesp.)
Triméthyltriméthylène-1.1.2....	0,6822 (Zel.); 0,6848 (Öst.)
— — -1.2.3....	0,6921 (Zel.)

Nous-même avions indiqué, mais avec des réserves, 0,666 pour l'éthyltriméthylène (*loc. cit.*); cette fois nous avons eu plus de matière première, ce qui a permis une purification plus complète; 0,6832 paraît gros vis-à-vis des autres nombres du tableau précédent.

La réfraction moléculaire ne peut pas non plus nous fixer absolument. Il est constant que les composés triméthyléniques possèdent une exaltation, nous avons noté un certain nombre d'exemples dans le mémoire d'Ostling, et calculé d'autres avec les nombres de Zelinsky ou Gustavson :

Diméthyltriméthylène-1.1........	0,65 (Gust.); 0,67 et 0,77 (Öst.)
— — -1.2........	0,53 (Zel.); 0,68 (Öst.)
Triméthyltriméthylène-1.1.2.....	1,13 (Zel.); 1,20 (Öst.)
— — -1.2.3.....	1,29 (Zel.)

En outre des divergences pour un même corps, on peut s'étonner

un peu, en voyant l'exaltation passer de 0,53 à 1,29 en passant d'un di à un triméthyltriméthylène. Pour l'exaltation de l'éthyltriméthylène Rosanow trouverait 0,59 et nous 0,81.

Recherche relative au diméthyl-1.2-triméthylène. (En collaboration avec M. Joyal). — Le carbure en question a été préparé par Zelinsky, puis par Ostling en partant du glycol correspondant : on faisait la dibromhydrine de celui-ci $CH^3.CHBr.CH^2.CHBr.CH^3$, puis l'attaquait par la poudre de zinc et l'alcool. Nous sommes partis de l'alcool $CH^3.CH{=}CH.CHOH.CH^3$. L'attaque de celui-ci par le tribromure de phosphore a donné un bromure $CH^3.CH{=}CH.CHBr.CH^3$, Eb. = 65-67° sous 125 mm. A 21°, D = 1,2312 ; n_D = 1,4752. D'où R. M. : 34,08. S'il n'y a pas erreur sur l'indice on a ici une forte exaltation de la R. M. Trouvé Br 0/0 : 53,49.

Ce bromure est saturé d'acide bromhydrique à — 15°, enfermé et maintenu 5 heures à 100°. On distille ensuite; le monobromure resté inaltéré est traité à nouveau. Le liquide distillé, qui répond à la formule $C^5H^{10}Br^2$, est ou bien la dibromhydrine de Zelinsky, ou son stéréoisomère, mélangés peut-être à l'isomère plan $CH^3.CHBr.CHBr.C^2H^5$. Tel quel ce liquide avait les constantes suivantes : Eb. = 72-75 sous 22 mm. A 19°, D. = 1,6654 ; n_D = 1,5032; R. M. : 40,80. Théorie : 40,82.

Ici les données des auteurs ne sont pas parfaitement concordantes, notamment en ce qui concerne les points d'ébullition : Eb. = 60° sous 14 mm. (Zel.) 63° sous 9 mm. (Poraï Koschitz, *Centralbl.*, 1904, t. **1**, p. 1327); Eb. = 71-72° sous 17 mm. (Ost.). A 20°, D = 1,6789 (Por.), 1,6659 (Zel.). Indice 1,4897 à 20° (Zel.). Ce sont les données de Poraï dont les nôtres se rapprochent le plus.

L'attaque par le zinc est aisée; on opérait dans un ballon surmonté d'une bonne colonne qui arrêtait presque tout l'alcool. Le distillat lavé à l'eau, séché au chlorure de calcium, puis au sodium, lequel s'altérait très peu, distillait en majeure partie entre 33°,75 et 34°,5 (40 gr.) puis de 34°,5 à 35 gr. (5 gr.) et enfin de 35° à 35°,5 (5 gr.). La densité de la première fraction à 25° était 0,6635, et l'indice 1,3771, ce qui impliquerait une exaltation de la R. M. de 1,17 environ. Mais ici encore on pouvait craindre la présence de pentènes, aussi avons-nous essayé l'action du permanganate, toujours dans l'espoir que ce réactif attaquerait de préférence les composés éthyléniques, s'il s'en trouvait. On a opéré deux fois sur 18 gr. de liquide, auxquels on ajoutait 400 gr. d'eau, puis 4 gr. de permanganate, et quand la décoloration s'était produite, ce qui à la température de 25° était rapide si on agitait, 4 gr. encore, etc. Si, comme on l'admet, deux molécules de cet oxydant fournissent trois atomes d'oxygène, on n'aurait dû détruire ainsi que 5 gr. environ de carbure avec les 25 gr. de permanganate employés, en réalité des 36 gr. de carbure mis en œuvre on n'a récupéré que 18 gr. (1). Ceux-ci redistillés après séchage ont passé par parties égales à 33-34° et 34-35°. On a analysé la seconde et trouvé : C 85,64 ; H 14,27. A 23°,5 ces deux fractions ont donné : D = 0,6681

(1) L'oxydation a donné surtout de l'acide acétique (caractérisé par son anilide); il n'a pas semblé qu'il y eût d'acide propionique.

et 0,6683, $n_D = 1,377$ et 1,378. D'où R. M. : 24,10 à 24,15 soit une exaltation de 1,01 à 1,06. Il ne nous a donc pas été possible de retrouver les constantes de nos prédécesseurs. Est-ce parce que notre liquide contenait des pentènes ?

A cette question la chimie répondrait ainsi : le seul à craindre ici c'est le 2 ; mais il semble que la densité devrait diminuer quand on se rapproche du point d'ébullition de celui-ci, et on a observé une légère tendance en sens contraire. Une autre hypothèse n'est pas à exclure à priori, c'est celle de deux isomères triméthyléniques, l'un *cis* et l'autre *trans*. Il faudrait de grosses quantités de liquide pour essayer des séparations plus poussées encore par distillation, et d'assez grandes pour essayer une séparation à l'aide de mélanges azéotropiques, probablement plus efficace.

La physique est mieux armée pour répondre : Une étude du spectre Raman effectuée sur notre liquide a montré qu'il s'y trouvait un corps donnant la raie caractéristique des doubles liaisons éthyléniques, mais notablement affaiblie ; cette méthode d'examen n'a pas encore été assez pratiquée pour que l'on puisse en tirer des résultats quantitatifs avec quelque précision, nous pensons cependant qu'il pouvait y avoir dans les 40 0/0 de pentène.

Phényltriméthylène. — J'ai poursuivi ces recherches en vue d'obtenir le phényltriméthylène encore inconnu, que Ed. Buehner et Hans Dessauer avaient déjà essayé de préparer à partir de l'acide triméthylène-dicarbonique en faisant perdre du gaz carbonique à celui-ci, mais dès la perte du premier CO^2 la chaîne triméthylénique s'était ouverte (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 1147 ; 1892).

Le point de départ a été les alcools soit cinnamique, soit phénylallylique $C^6H^5.CHOH.CH{=}CH^2$. On les attaque par l'acide bromhydrique ; Klages dissout l'alcool cinnamique dans de l'acide acétique contenant l'hydracide, huit heures plus tard il se précipite une huile incolore, on ajoute de la glace, extrait à l'éther et distille (*D. ch. G.*, t. **39**, p. 2553 ; 1906). Moureu a repris cette préparation : dans 100 gr d'acide acétique à 30 0/0 d'anhydride il introduit 13^{gr},5 d'alcool cinnamique. Une huile lourde, dit-il, se précipite presque aussitôt, on agite fréquemment pendant plusieurs heures l'ensemble, puis on le jette sur de la glace. L'huile se solidifie en une masse cristalline du poids de 19 gr. ; on purifie par cristallisation ce qui donne 15 gr. d'huile spontanément solidifiable (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 1011 ; 1921). La quantité d'hydracide mise en œuvre nous a semblé bien grande, et d'ailleurs il ne nous a pas paru facile de dissoudre plus de 20 0/0 d'acide bromhydrique dans l'acide acétique à la température ambiante, aussi sommes-nous parti de 430 gr. d'acide acétique (commençant à se congeler à 14°) auxquels nous avons fait dissoudre d'abord 80 gr. d'hydracide, puis 100 gr. d'alcool cinnamique fondu. Comme au bout d'une demi-heure il ne s'était rien précipité nous avons versé le tout dans deux volumes d'eau à la température de la salle. Il s'est alors déposé une huile incolore qu'on a envoyée dans une ampoule à décantation. L'ayant séparée on l'a agité de nouveau avec de l'eau, mais alors elle s'est prise en masse. On l'a broyée et exprimée entre des doubles de papier filtre auxquels elle n'a cédé qu'un peu

d'eau. Le solide exprimé pesait 145 gr. (le rendement théorique serait 147 gr.), et fondait tel quel entre 29 et 30°. Le produit est donc pur du premier coup. Si on attend plusieurs jours avant de jeter le mélange dans l'eau, les cristaux ne se déposent qu'imprégnés d'une huile ne se congelant pas complètement à 0°. il en est de même si l'on cherche à purifier le corps par distillation. Il faut donc éviter celle-ci. J'ajoute que le bromure de cinnamyle sec abandonné sur une feuille de papier m'a paru moins instable que ne le dit Moureu, mais à condition de n'avoir pas été distillé.

Nous avons saturé d'acide bromhydrique le bromure de cinnamyle placé dans un matras de Wurtz. Si on envoie l'hydracide rapidement le bromure semble n'en absorber que peu, il fume abondamment de suite, mais si on va lentement on peut en 15 heures faire absorber au liquide une molécule d'acide bromhydrique par molécule de bromure, tout en restant à la température ambiante. Ceci semble indiquer que l'hydracide se combine lentement à froid. Néanmoins pour être sûr de ne pas laisser un manque d'acide on a achevé la saturation à —20°, puis scellé le matras qui renfermait une molécule et un dixième de HBr par molécule de bromure de cinnamyle ; ensuite on l'a maintenu à 100° pendant 5 heures. A l'ouverture, à la température ambiante, on a constaté une légère pression due à l'hydracide en excès. On a fait passer un courant d'air dans son contenu afin de chasser cet excès, puis on a distillé sous pression réduite. Si l'on s'est bien prémuni contre l'entrée de l'eau dans les appareils, la distillation ne commence pas avant 143° sous 13 mm., elle se termine vers 155°, avec formation d'un peu de goudron. A la rectification le liquide passe presque totalement à 142° sous 10 mm.; il ne reste qu'une queue peu importante. S'il y a là un mélange de dibromures il n'est pas analysable par distillation. Il est vrai que les points d'ébullition des isomères, auxquels il est naturel de penser, sont voisins de celui observé ici : pour C^6H^5.CHBr.CHBr.CH^3 nous avons trouvé 140° sous 14 mm. et pour C^6H^5.CH^2.CHBr.CH^2Br 143° sous 12 mm (135° sous 8 mm., d'après Agajewa (*Zentbl.*, 1905, t. **2**, p. 1017). Mais notre dibromure ne peut contenir ni l'un ni l'autre en quantité importante ; le premier en effet cristallise très aisément (fus. 65°) or nous n'avons pu faire cristalliser, même avec des germes, aucun des nombreux prélèvements faits pendant la distillation ; d'autre part s'il y avait du second en quantité importante, après débromuration par le zinc on devrait retrouver une quantité notable d'allylbenzène, or le carbure obtenu paraît en contenir en effet, mais fort peu. Brut, il bout déjà sensiblement plus haut que celui-ci. Nous pensons donc que nous avons eu le dibromure C^6H^5.CHBr.CH^2.CHBr.CH^3 assez pur. Nous y avons trouvé pour cent : Br, 57,99 ; théorie 57,55. A 23°, $d = 1,632$; $n_D = 1,5935$, d'où R. M. = 57,76. Sans exaltation il ne faut que 55,69. Une faible portion extraite des queues, bouillant un degré plus haut environ avait $d. = 1,643$; $n_D = 1,594$ ce qui fait encore R. M. = 57,42.

70 gr. de ce dibromure ont été introduits par petites portions dans 300 cc. d'alcool à 95° additionnés de 35 gr. de zinc pulvérisé maintenus dans un bain-marie à 70°. Chaque addition provoque

une ébullition momentanée; quand tout a été introduit, on fait bouillir au réfrigérant ascendant pendant un quart d'heure, puis on filtre à chaud. Par refroidissement le filtrat laisse déposer des cristaux α. On filtre encore et verse le filtrat dans quatre volumes d'eau chaude additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. Il se rassemble une huile jaunâtre que l'on décante, et qui par refroidissement laisse encore déposer des cristaux α. Si l'on verse le liquide alcoolique dans l'eau froide il se fait une émulsion assez tenace.

L'huile que l'eau a précipitée et qui a été filtrée après refroidissement est fractionnée par distillation au bain-marie sons 15 mm. On recueille ainsi un distillat β, tandis qu'il reste un résidu γ de volume à peu près égal dans le ballon. Le liquide β est séché 24 heures au chlorure de calcium, et un temps égal au sodium (cette dernière opération est à peu près inutile). On redistille ensuite avec une colonne Crismer, tout passe à 64-65° sous 16 mm. L'analyse et la cryoscopie assignent au produit distillé la formule C^9H^{10} et sa densité 0,9328 à 20° permet d'affirmer qu'il renferme autre chose que de l'allyl ou du propénylbenzène, sans que cela suffise pour affirmer qu'il n'en renferme pas, la densité du triméthylbenzène étant encore inconnue.

Afin d'éliminer les carbures éthyléniques, s'il s'en trouvait, nous avons toujours eu recours au permanganate. On a agité le liquide avec la solution à 1 0/0, en quantité voulue pour en détruire 5 0/0 s'il était éthylénique. On a distillé après longue agitation, et il a passé alors à la fois de l'eau et du carbure qui surnageait. Ce carbure C^9H^{10} ne pouvait être que le phényltriméthylène, et exempt de ses isomères, car il résistait au permanganate à 1 0/0 à la température du laboratoire (et même semble-t-il à 100°). En effet 12 gr. ont été additionnés de 400 gr. d'eau et de 4 gr. de permanganate, on a laissé le tout en contact pendant 164 heures, dont 14 heures d'agitation intermittente sur une machine sans qu'il soit apparu de MnO^2. Et quand on a soumis le tout à la distillation on a récupéré 11gr,5 de carbure. Ceux-ci ont été additionnés de 15 cc. de solution permanganique, toujours au même titre, secoués pendant 24 heures, sans que la solution ait été décolorée, ni qu'il se soit produit une altération visible. A la distillation on a retrouvé 10 gr. de carbure pur.

Ce phényltriméthylène bout à 60-61° sous 13 mm., et à 170°,5 sous 760. On y a trouvé 0/0 : C, 91,18; H, 8,59; la théorie voulant 91,52 et 8,47. Une cryoscopie acétique pour un abaissement de 0°,42 lui assigne un poids moléculaire 121, théorie 118. A 24° sa densité était 0,9397, et son indice $d = 1{,}5312$, d'où R. M. : 38,85, ce qui correspond à une exaltation de 1,01.

Lors de l'oxydation permanganique du produit brut on avait obtenu une petite quantité de sels de potassium, on a pu en extraire par acidulation de l'acide benzoïque, mêlé à des traces d'acide phénylacétique. La présence de ce dernier conduit à admettre l'existence d'un peu d'allylbenzène dans le produit brut.

En vue de comparaison j'ai préparé de l'allylbenzène par le pro-

cédé de M. Tiffeneau, et je l'ai distillé dans les mêmes appareils que le carbure précédent. Il bouillait à 50° sous 16 mm. et à 47° sous 13; sa densité à 20° était 0,893, et sa R. M. 39,44 (en accord avec le nombre indiqué par M. Tiffeneau), soit une exaltation de — 0,25. Son odeur est plus piquante que celle de notre carbure, il fixe le brome plus vivement et avec production de moins de HBr que ce dernier.

En isomérisant l'allylbenzène par la potasse alcoolique nous avons eu le propénylbenzène. La potasse alcoolique avait été concentrée à 100° dans un vide de 20 à 30 mm., on lui a ajouté le carbure, puis chauffé 8 heures à 100°, 4 heures à 120° et 1 heure à 170°. Le carbure ainsi traité, précipité par l'eau, distillé, séché, redistillé, passait d'un bout à l'autre à 63°,5 sous 13 mm. Klages a indiqué 73° sous la même pression (*D. ch. G.*, t. **35**, p. 2552), je n'ai pu observer ce nombre. De plus, sous la pression de 765 mm., le même carbure passait à 173-174°, en accord avec les données de Perkin (*Chem. Soc.*, t. **69**, p. 1224). La densité à 20° était 0,913, Klages donne 0,914. D'après l'indice indiqué par ce dernier on aurait R. M. 41,07, sans exaltation il ne faudrait que 39,69. Peut-être y a-t-il lieu de tenir compte du fait que, d'après Agajewa (*loc. cit.*) la potasse sèche n'isomérise que 93 0/0 de l'allylbenzène. La potasse alcoolique agit-elle plus complètement, je ne sais, mais le carbure que j'ai eu bouillait très bien, et par addition de brome il donnait de premier jet des cristaux paraissant secs, fondant bien à 65°, alors que l'allybenzène ne donne ainsi qu'un liquide.

J'ajoute qu'à — 20° le propénylbenzène fixe le brome sans apparition de fumées et qu'il en est presque de même à + 20°, tandis qu'à — 20° le phényltriméthylène donne encore beaucoup d'acide bromhydrique.

Nous avons fait, M. Bourguel et moi, une étude comparative de ces trois carbures isomériques, au point de vue de leurs spectres Raman, cette étude a confirmé leurs constitutions. Nous publierons un mémoire à ce sujet (Voir aussi *C. R.*, t. **130**, mois de juin.)

Ces trois carbures sont très faciles à congeler, il suffit de plonger dans de l'air liquide un tube à essais qui contienne l'un d'eux, pour le voir cristalliser. Les points de fusion ne sont pas extrêmement bas, de l'ordre de — 40° pour l'allylbenzène, de — 31° pour le phényltriméthylène et de — 20° pour le propénylbenzène. Mais je ne donne ces nombres qu'à titre d'indications provisoires, parce que je n'avais pour mesurer ces températures que des thermomètres à pentane, ou à toluène, non concordants, et de résorvoirs beaucoup trop longs.

En même temps que le phényltriméthylène j'avais obtenu des cristaux α et un liquide non distillé γ. Ce dernier par repos laisse encore déposer des cristaux α. Après filtration ce liquide passe mal sous 13 mm.; il donne surtout une portion passant vers 195°, de couleur jaune clair, douée d'une belle fluorescence bleu violet; ce liquide est bromé.

Quant aux cristaux α ils répondent à la formule $C^{18}H^{20}Br^2$; ils ont donc été formés par soudure de deux molécules du bromure

initial $C^6H^5.CHBr.CH^2.CH^2Br$, après départ de deux atomes de brome, départ provoqué par le zinc.

On purifie ces cristaux en les dissolvant dans de l'alcool à 95° bouillant, ils recristallisent par refroidissement. On a des cristaux un peu plus volumineux en remplaçant l'alcool par l'acide acétique. Le point de fusion est 145-146°. *Analyses.* — C, 54,16 et 54,55; H, 4,99 et 5,12. Cryoscopie benzénique 392.

Les atomes de brome agissent sur l'acétate d'argent au sein de l'acide acétique bouillant, donnant du bromure d'argent et des cristaux, qui recristallisés dans l'acide aqueux bouillant, fondent à 86,5-88°. On a bien là une acétiue, car on peut saponifier par la soude avec formation d'acétate alcalin soluble dans l'eau. On obtient en même temps dans cette saponification un solide, qui par refroidissement de sa solution dans l'alcool chaud se dépose en majeure partie, sous forme de cristaux fondant à 178-180°. Il paraît naturel de voir en ceux-ci un glycol $C^{18}H^{20}(OH)^2$. Je n'en ai eu que 0gr,3 et un accident survenu pendant leur analyse ne m'a pas permis d'achever celle-ci.

Malgré les résultats de l'analyse je me suis demandé si les cristaux α n'avaient pas pour formule $C^{18}H^{18}Br^2$, et ne proviendraient pas d'une sorte de réaction Friedel et Crafts, provoquée ici par $ZnBr^2$. Un dosage très précis de l'hydrogène résoudrait la question, mais on peut toujours craindre la présence d'une trace d'eau accidentelle. Aussi ai-je voulu essayer de voir ce que donnerait l'oxydation. Mais les cristaux α se sont montrés très réfractaires aux moyens que j'ai essayés. Une ébullition de plusieurs heures avec la solution d'acide chromique dans l'acide acétique aqueux, de plusieurs jours avec une solution de permanganate à 5 0/0, n'ont produit aucun effet. Avec le mélange chromosulfurique bouillant on voit se dégager quelques bulles de gaz, c'est de l'acide carbonique, mais je n'ai pu déceler la formation d'un autre corps. J'espérais mieux avec le glycol dérivé, mais je n'en ai pas eu assez.

En résumé : la méthode, étudiée ici pour arriver aux β-dibromures, en donne certainement. Mais ces dibromures sont susceptibles de contenir des quantités plus ou moins importantes de dibromures α. et il est presque impossible de les en débarrasser complètement par distillation fractionnée (sauf peut-être sur de grosses quantités ?), aussi les carbures triméthyléniques qu'on en dérive risquent-ils d'être souillés par des isomères éthyléniques. Si le carbure triméthylénique est inattaquable, ou très peu attaquable par le permanganate, on peut le purifier. S'il est très attaquable ce moyen exigera le sacrifice de beaucoup de matière, et sera peut-être même insuffisant; on pourra alors essayer la séparation par addition d'autres corps avec espoir d'obtenir des mélanges azéotropiques.

Enfin les résultats si différents obtenus avec les bromures $CH^3.CH=CH.CHBr.CH^3$ et $C^6H^5.CH=CH-CH^2Br$ font penser que la nature des radicaux fixés sur le groupe CH=CH a ici une influence considérable sur le mode de fixation ultérieure de l'acide bromhydrique.

N° 92. — Contribution à l'étude des anesthésiques locaux. — Dérivés des amino-alcools à fonction alcoolique primaire; par M. E. FOURNEAU, Mlle G. BENOIT et M. Roger FIRMENICH.

(5.6.1930.)

Partie théorique.

Le nombre des amino-alcools à fonction alcoolique primaire connus est relativement faible, car il n'y a qu'une méthode générale qui permette de les obtenir : c'est celle de Gault (1), qui consiste à réduire les éthers d'amino-acides; encore cette méthode ne fournit-elle que des bases tertiaires, car la réduction des amino-éthers possédant un ou deux hydrogènes à l'azote s'accompagne du départ de la fonction aminée.

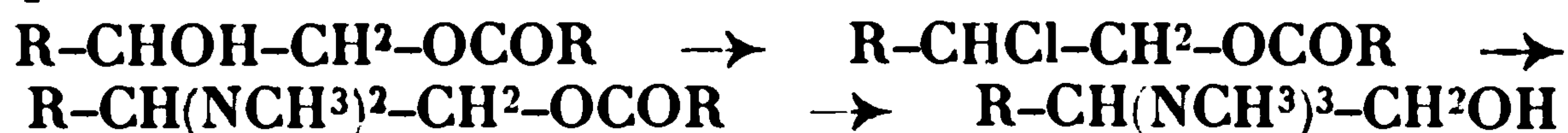
L'un de nous et Mme Ramart-Lucas (2) avaient bien essayé de préparer des alcamines à fonction alcoolique primaire, mais ils n'y ont réussi que dans un cas. Ils n'ont, du reste, pas isolé l'amino-alcool lui-même, mais seulement son dérivé benzoylé. Leur méthode, très judicieuse, bien qu'ayant échoué, est la suivante :

Une halohydrine, possédant l'halogène au bout de la chaîne, est traitée par un sel alcalin d'acide organique : acétate, benzoate, etc. On obtient ainsi l'éther (acétique, benzoïque) d'un glycol :



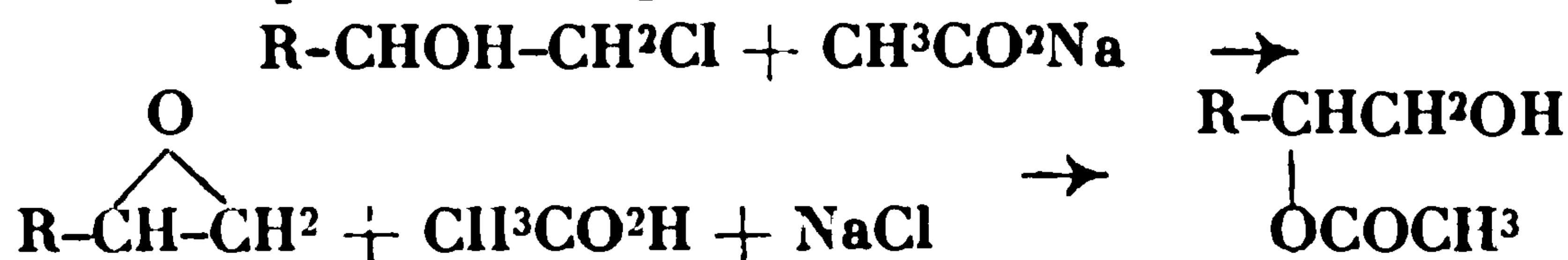
$$R\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl \rightarrow R\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}OCOR$$

A l'aide du chlorure de thionyle (méthode de Darzens) (3) on remplace OH par Cl. On substitue ensuite un reste aminé à Cl et on saponifie la fonction éther :



$$R\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}OCOR \rightarrow R\text{-}CHCl\text{-}CH^2\text{-}OCOR \rightarrow$$
$$R\text{-}CH(NCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}OCOR \rightarrow R\text{-}CH(NCH^3)^3\text{-}CH^2OH$$

Comme nous l'avons dit, les auteurs cités se sont arrêtés à l'avant-dernière étape de cet ensemble de réactions. Or, quand on a effectué cette série d'opérations, on s'aperçoit qu'on retrouve généralement le même amino-alcool que si l'on avait traité la chlorhydrine primitive par une amine, c'est-à-dire un amino-alcool à fonction alcoolique secondaire. Les auteurs expliquent cette anomalie en supposant qu'il se fait intermédiairement un oxyde d'éthylène avec libération d'acide organique, et que ce dernier agit sur l'oxyde d'éthylène formé pour donner l'éther d'un glycol dont la fonction alcoolique libre est primaire :



$$R\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl + CH^3CO^2Na \rightarrow$$
$$R\text{-}\overset{O}{\widehat{CH\text{-}CH^2}} + CH^3CO^2H + NaCl \rightarrow R\text{-}\underset{OCOCH^3}{CH}CH^2OH$$

Cependant, dans un cas particulier où il s'agissait d'une chlorhydrine où les fonctions alcooliques et halogénée n'étaient pas fixées sur des carbones voisins (type : $R.CHOH.CH^2CH^2Cl$), M. Fourneau et Mme Ramart ont bien obtenu l'éther cherché, c'est-à-dire celui qui

(1) GAULT, *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 126.
(2) E. FOURNEAU et Mme RAMART-LUCAS, *Bull.* (4), 1920, t. **27**, p. 550.
(3) G. DARZENS, *Chem. Zeit*, 1911, t. **35**, p. 634.

provenait d'une réaction normale : $R.CHOH.CH^2.OCOR$; ils ont pu ensuite passer au dérivé aminé à fonction alcoolique primaire, benzoylé ou acétylé. Faute de substance ils n'ont pas isolé l'amino-alcool libre.

On peut donc supposer que, dans des cas semblables, la formation d'oxyde d'éthylène, étant rendue difficile par l'éloignement de l'halogène et de l'oxhydryle, il est possible d'obtenir les amino-alcools à fonction alcoolique primaire. Comme les chlorhydrines du type : $R.CHOH.CH^2.CH^2.Cl$ sont faciles à préparer en partant de la chloropropaldéhyde (4) la méthode aurait donc un certain degré de généralisation.

Eu dehors de ces deux méthodes il n'y a que des cas particuliers comme, par exemple, celui de l'amino-éthanol, celui de l'amino-propanol-1.3, etc., qui se préparent à l'aide d'halohydrines et qui possèdent déjà une fonction alcoolique primaire. Cependant, comme nous venons de le voir, il n'est pas suffisant que cette dernière condition soit réalisée, car alors tout se bornerait à trouver une méthode pour préparer les chlorhydrines de la forme générale : $R.CHCl.CH^2OH$. M. Tiffeneau et E. Fourneau (5) ont montré que, même dans ce cas, il se fait des amino-alcools à fonction alcoolique secondaire à cause de la formation préalable des oxydes d'éthylène, ces derniers s'ouvrant toujours dans le même sens.

Faute donc de méthodes générales nombreuses de préparation, les amino-alcools à fonction alcoolique primaire ont été peu étudiés physiologiquement. Or, il y a au moins trois ordres de substances, soit provenant des amino-alcools, soit amino-alcools eux-mêmes, qui possèdent une réelle valeur physiologique, ce sont :

1° Les éthers benzoïques ou amino-benzoïques des amino-alcools, parmi lesquels figurent les anesthésiques locaux les plus employés;

2° Les cholines (on connaît fort peu de cholines à fonction alcoolique primaire) ;

3° Les substances sympathomimétiques du groupe de l'éphédrine et de l'adrénaline. Et, pour ne considérer que ce dernier cas, une application particulièrement intéressante pour une méthode fournissant les amino-alcools à fonction alcoolique primaire serait, en effet, celle qui conduirait aux deux isomères suivants de l'éphédrine :



(I)



(II)

Pour obtenir I, M. Ribas, dans le laboratoire de M. E. Fourneau (recherches encore inédites) a fait plusieurs essais pour remplacer dans l'éther chloré :



Cl par $NHCH^3$ dans le but de détacher ensuite OC^2H^5, mais il a toujours obtenu l'éther oxyde de l'alcool cinnamique :



c'est-à-dire que l'amine enlève purement et simplement HCl.

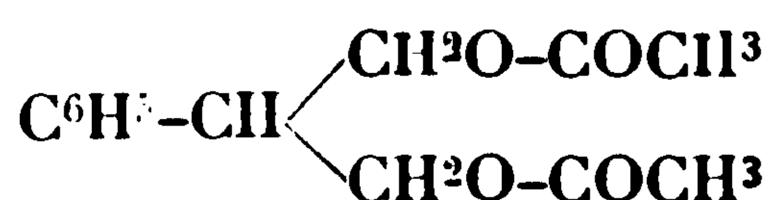
(4) E. Fourneau et Mme Ramart, *Bull.* (4), 1919, t. 25, p. 386.
(5) M. Tiffeneau et E. Fourneau, *Bull.* (4), 1914, t. 15, p. 19.

Pour obtenir II, plusieurs voies s'ouvraient devant nous. La première consistait à réduire l'éther phénylmalonique pour préparer le glycol correspondant, à passer de celui-ci à la chlorhydrine, puis à l'amino-alcool. La réduction de l'éther phényl-malonique ne nous ayant fourni que du phényl-éthanol, nous nous sommes adressés à l'éther tropique $C^6H^5.CH(CH^2OH).CO.O.C^2H^5$ dont l'acide a été gracieusement mis à notre disposition par M. Roques. Mais la réduction de cet éther ne donne pas trace du glycol cherché; elle semble ne fournir qu'un alcool primaire et de l'éther phénylacétique.

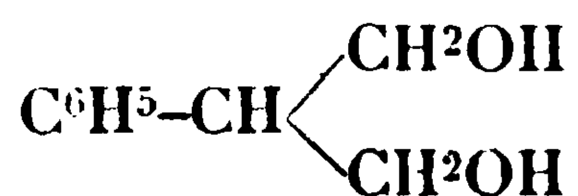
Une autre voie est la suivante. L'éther oxyde dibutylique de la glycérine $CHOH(CH^2.O\ C^4H^9)^2$ fournit le chlorure correspondant. Nous avons fait agir ce dernier sur le bromure de phénylmagnésium dans l'espoir d'obtenir le diéther du glycol : $C^6H^5.CH(CH^2OC^4H^9)^2$. Mais, même en chauffant sans solvant à une température élevée, le produit obtenu est encore en grande partie chloré.

Nous avons alors pris connaissance de travaux de Prins (6), qui nous ont donné beaucoup d'espoir. Ces recherches portent sur le mécanisme de l'action du formol sur les doubles liaisons ($C=O$; $C=C$; $C=NH$).

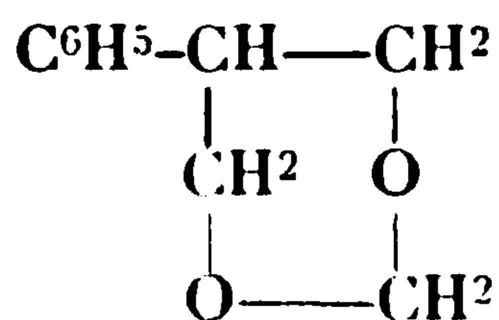
Action du formol sur le styrolène. — En faisant agir le formol sur le styrolène en solution acétique en présence d'acide sulfurique, Prins a obtenu l'acétate d'un glycol auquel il attribue la formule symétrique :



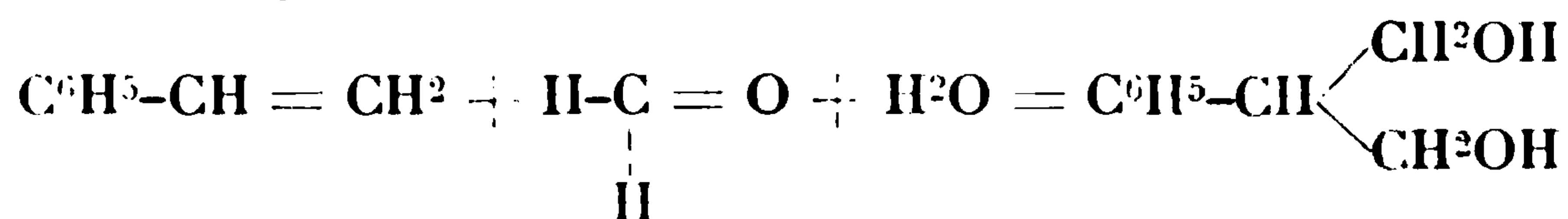
Cet éther acétique saponifié fournit, d'après lui, le glycol correspondant :



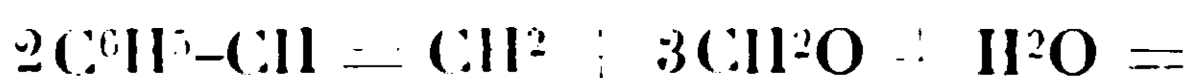
En même temps que l'acétate on obtient un éther oxyde (formai interne) :



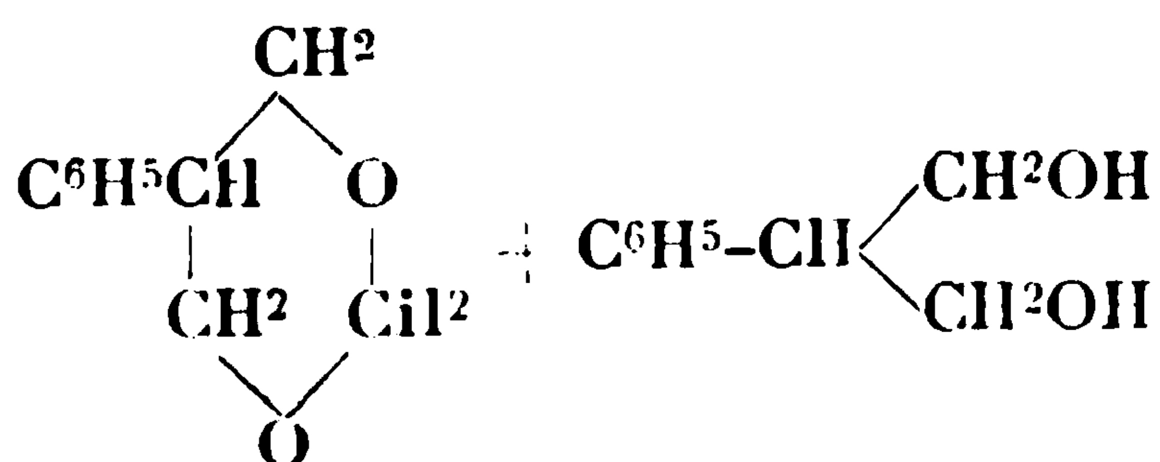
de telle sorte que la réaction pourrait être représentée ainsi :



ou



(6) J. Prins, *C.* 1918, t. 1, p. 168; *Ch. Weekblad*, t. 14, p. 942; *C.*, 1919, t. 3. p. 1001; *Köhning. Akad. von Wentensch, Amst. Wisk. en Nakt. Afd.*, t. 27, p. 1496; *C.*, 1920, t. 1, p. 424; *Ch. Weekblad*, t. 16, p. 1510.



Prins fait remarquer que la fixation du formol pourrait également se faire ainsi : $C^6H^5.CHOH.CH^2CH^2OH$, mais il ne la croit pas vraisemblable. Ce glycol, en effet, d'après lui. traité par l'anhydride acétique, devrait fournir l'éther acétique de l'alcool cinnamique et non pas un éther diacétique. Prins ne donne pas, du reste, d'autre raison à l'appui de la formule qu'il propose.

Le glycol $C^6H^5.CHOH.CH^2.CH^2OH$ a été préparé, d'autre part, par Rupe (7) en réduisant le corps suivant :



$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH = CHOH$$

par l'hydrogène en présence de nickel, Rupe a préparé le dérivé dibenzoylé de ce glycol; il fond à 51°.

Or, quand on suit les indications de Prins on trouve effectivement un formai et un éther acétique correspondant tout à fait à celui qui a été trouvé par lui, mais on peut isoler également une assez grande quantité d'alcool cinnamique après saponification. Cet alcool a été parfaitement caractérisé par nous et sa présence prouve déjà la présence d'un glycol à formule linéaire. Mais il y a d'autres preuves :

1° Le dibenzoylé obtenu par Rupe fondait à 51°, comme nous l'avons dit; or, on obtient le même dérivé dibenzoylé à partir du glycol de Prins ;

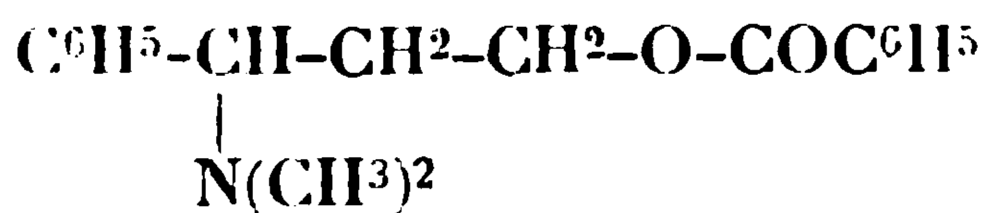
2° La synthèse du glycol a été réalisée en partant d'une chlorhydrine préparé par E. Fourneau et Mme Ramart (8) :



$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl$$

obtenue par eux en traitant le chloropropaldéhyde par le bromure de phénylmagnésium, ce qui ne laisse aucun doute sur la constitution de cette chlorhydrine. Le mono-benzoylé du glycol, obtenu en traitant la chlorhydrine par le benzoate de soude, benzoylé plus profondément, produit un dibenzoylé fondant comme celui de Rupe à 51°;

3° En traitant le dérivé monobenzoylé du glycol par le chlorure de thionyle, puis par le diméthylamine, E. Fourneau et Mme Ramart-Lucas ont obtenu, comme nous l'avons vu également, l'amino-alcool benzoylé :



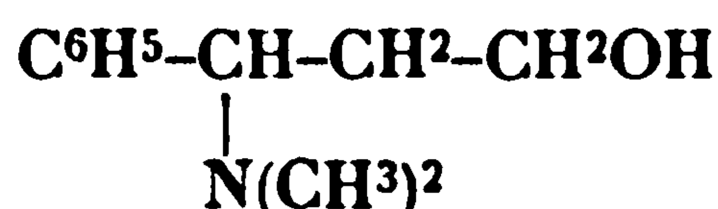
$$C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle N(CH^3)^2}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}COC^6H^5$$

Or, on obtient le même benzoylé en partant du glycol de Prins. Ce glycol est traité par HCl, ce qui donne la chlorhydrine C^6H^5.

(7) H. Rupe, *Helv. Acta.*, 1921, t. 4, p. 483.

(8) E. Fourneau, *J. Pharm. et Chim.*, (6), 1907, t. 25, p. 599; E. Fourneau et Mme Ramart, *Bull.* (4), 1920, t. 27, p. 550.

CHCl.CH²$.CH^2OH$; celle-ci est traitée par la diméthylamine et on obtient la base :

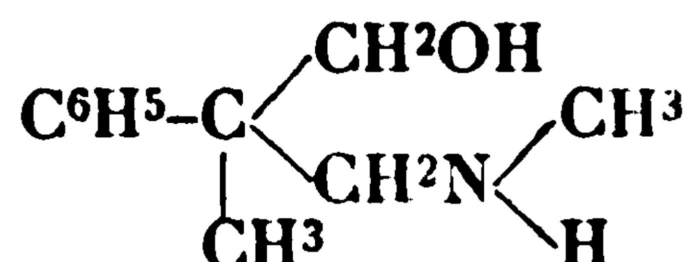


non isolée par E. Fourneau et Mme Ramart. Par benzoylation, cet amino-alcool donne le même benzoylé que celui qui a été obtenu par E. Fourneau et Mme Ramart.

Nous ferons remarquer, en passant, que le dérivé monométhylaminé correspondant à la chlorhydrine obtenue avec le glycol de Prins est un isomère de l'éphédrine ayant sa fonction aminée en alpha par rapport au noyau benzénique. Selon toute vraisemblance, elle ne devait posséder aucune des propriétés physiologiques de l'éphédrine; c'est ce que nous avons constaté.

En tous les cas, la méthode de Prins est très intéressante pour obtenir des glycols, et par conséquent des amino-alcools, en partant de substances à fonction éthylénique. Comme ces derniers sont obtenus par déshydratation des alcools on peut, à l'aide d'un alcool déterminé, obtenir le glycol, puis l'amino-alcool possédant un carbone de plus que l'alcool primitif. Mais ce qui fait, avant tout, l'intérêt de cette méthode, c'est que les amino-alcools obtenus possèdent la fonction aminée et la fonction alcoolique en position-1.3, ce qui est une condition essentielle pour que les sels des dérivés benzoylés soient neutres au tournesol et bien supportés en injection.

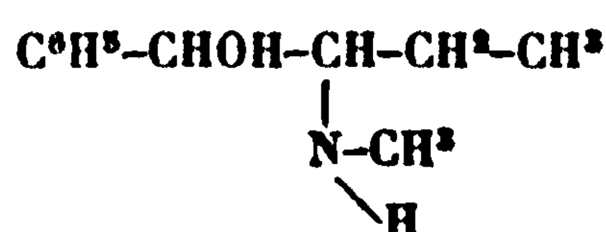
Quoi qu'il en soit, n'arrivant pas à préparer l'isomère de l'éphédrine que nous cherchions, nous avons essayé, tout au moins, d'obtenir l'un de ses homologues supérieurs :



possédant, comme l'éphédrine, une fonction aminée secondaire en β, mais différant profondément de l'éphédrine par la présence d'une fonction alcoolique primaire. Nous fûmes ici plus heureux et nous sommes arrivés à préparer cet amino-alcool en partant de l'aldéhyde hydratropique en nous appuyant sur les travaux de Tollens et de Lieben sur les condensations du formol avec les aldéhydes (9).

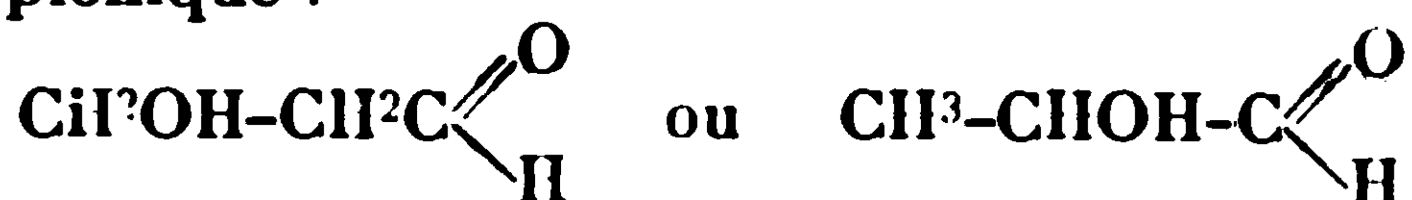
Condensation du formol avec les aldéhydes. — En 1889, Tol-

(9) Nous ferons remarquer que l'un des isomères de cet amino-alcool, homologue de l'éphédrine, qui en possède tout à fait la structure, la base :

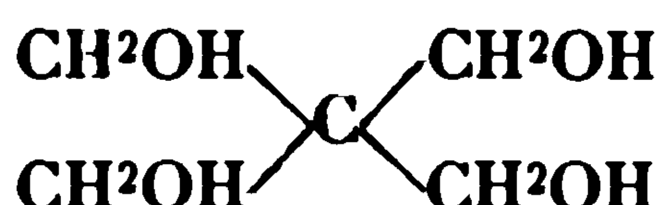


a été préparée par E. Fourneau et Ch. E. Barrelet, *Bull.* (4), 1930, t. 47, p. 72. Cette base est beaucoup moins active que l'éphédrine, et, en la comparant à la nôtre, nous pourrons, faute d'avoir l'isomère de l'éphédrine lui-même, voir l'influence d'une fonction alcoolique primaire.

lens (10) constata qu'une solution de formol (en excès) et d'acétaldéhyde ne donne pas, sous l'influence des alcalis dilués l'aldéhyde α ou β-oxypropionique :



que l'on pouvait attendre, mais un produit de condensation plus élevé, cristallisé, contenant 4 groupes hydroxyles : la penta-érythrite, jusqu'alors inconnue, pour laquelle il établit la constitution suivante :



La formaldéhyde ne réagit donc pas seulement comme une aldéhyde ordinaire mais sous forme de son hydrate $CH^2(OH)^2$, le méthylèneglycol, qui lui-même détache facilement un hydroxyle quand il est mis en réaction avec un corps possédant un ou des atomes d'hydrogène remplaçables, tels que ceux fixés sur un carbone en position alpha par rapport à une fonction $C = O$ (11). En outre, la formaldéhyde, étant un réducteur puissant, réduit la fonction aldéhydique de l'acétaldéhyde en se transformant en acide formique.

Après avoir étudié l'action du formol sur diverses aldéhydes et cétones aliphatiques en présence de baryte (aldéhydes propylique (12), isobutylique (13), isovalérianique (14), acétone (15), acide lévulique (16), Tollens établit la loi suivante (17) :

Quand on condense la formaldéhyde avec une aldéhyde quelconque, il se fixe sur cette dernière autant de groupes CH^2OH qu'il y a d'atomes d'hydrogène libres sur le carbone en position alpha par rapport au groupe aldéhydique. L'aldéhyde est ensuite réduite elle-même pour fournir l'alcool correspondant. Deux hydroxyles rapprochés peuvent encore réagir avec une nouvelle molécule de formaldéhyde pour former un éther méthylénique (formal interne).

Les travaux de Tollens et de ses élèves ont été repris et complétés, à peu près à la même époque, dans les laboratoires de Lieben, par Just, Franke, Fossek, Neustätter, Meyersberg, Koch, Zerner, Wessely, Hackliger et d'autres (18). Ces derniers ont, en

(10) Tollens et S. Wygand, *Lieb. Ann.*, 1891, t. 265, p. 316.

(11) Il ne paraît pas nécessaire d'admettre, comme Tollens, la formation de ce glycol du méthylène, mais plus simplement de voir là le mécanisme normal d'une condensation aldolique, par transposition d'un atome d'hydrogène.

(12) Tollens et Appel, *Lieb. Ann.*, 1893, t. 276, p. 75.

(13) Tollens et Appel, 1896, t. 289, p. 36.

(14) Tollens et v. Marle, *D. ch. G.*, 1896, t. 36.

(15) Tollens et Appel, *Lieb. Ann.*, 1896, t. 289, p. 47.

(16) Tollens et Rave, *Lieb. Ann.*, 1893, . 276, p. 69.

(17) Tollens et Appel, *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 1087.

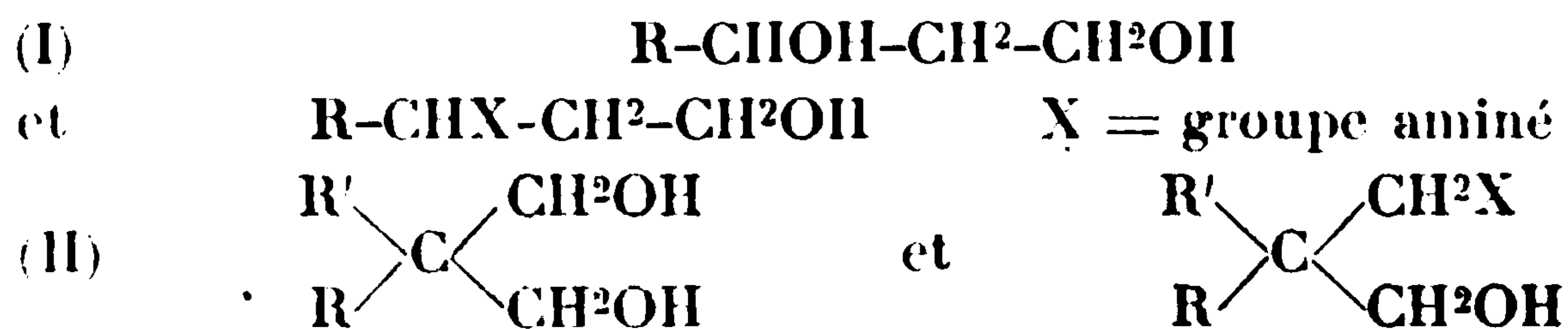
(18) A. Lieben et ses collaborateurs, *Monats*, 1896, t. 17 ; 1897, t. 18 ; 1898 t. 19 ; 1899, t. 20 ; 1900, t. 21 1901, t. 22.

outre, étudié la condensation aldolique sur les aldéhydes supérieures. Le mécanisme de la réaction est le même : mais tandis que le formol a la facilité de se condenser plusieurs fois sur le même carbone, pour ses homologues supérieurs la réaction est plus simple. C'est toujours le carbone en position alpha de la nouvelle molécule additionnée qui, dans tous les cas, est le siège de la condensation.

Après les travaux de Lieben et de son école qui s'étendent jusqu'en 1907, nous n'avons trouvé que des données isolées sur la condensation du formol avec les aldéhydes, sans nouvel essai d'application méthodique, et nous ne voyons à signaler que le travail de Hobson Milles (19) sur la condensation du formol avec l'aldéhyde hydratropique (20).

Tollens, Lieben et leurs élèves se sont bornés à la préparation des alcools ou des glycols mais ne se sont pas servi de ces matières premières pour préparer les amino-alcools.

En définitive, nous avons appliqué à la préparation des amino-alcools à fonction alcoolique primaire deux méthodes de préparation de glycols, fournissant, soit des glycols diprimaires, soit des glycols primaires secondaires, connus du reste depuis longtemps, et susceptibles d'un emploi étendu. Ces deux méthodes mettent en œuvre le formol qu'on fait agir soit sur des carbures éthyléniques, soit sur des aldéhydes disubstituées dans la position 2. Les deux types de glycols (par conséquent d'amino-alcools) dont il s'agit ont pour formule générale :



Nous avons eu l'occasion de préciser les conditions de préparation des glycols, de leur transformation en bromhydrines. Nous avons préparé un certain nombre de dérivés benzoylés pour pouvoir étudier leurs propriétés anesthésiques, et enfin nous avons préparé un isomère et un homologue d'un autre isomère de l'éphédrine, complétant ainsi peu à peu la collection de ces corps dont plusieurs sont déjà connus et dont la plupart ont été préparés par M. Fourneau (21).

(19) Hobson Milles and Leslie Bains, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 2502.

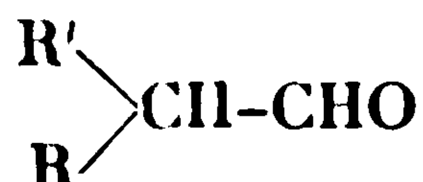
(20) Note : La condensation du formol avec les cétones aliphatiques a aussi été l'objet de quelques recherches isolées : 1° Les usines F. Bayer ont pris un brevet pour la fabrication de $CH^2OH.CH^2.CO.CH^3$ et $CH^3(CH^2OH).CH.CO.CH^3$ par condensation du formol avec l'acétone et l'éthylméthylcétone (D. R. P. 223.207; Friedl. X, 1007, 1910); 2° Mannich et Borse (*D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 833) ont condensé la formaldéhyde avec la cyclohexanone et le cyclopentanone et ont observé l'application des lois établies.

(21) E. Fourneau, *J. Pharm. et Chim.* (6), 1904, t. **20**, p. 481 ; 1907, t. **25**, p. 593 ; E. Fourneau et Ribas, *loc. cit.*; E. Fourneau et Ch. E. Barrelet, *loc. cit.*

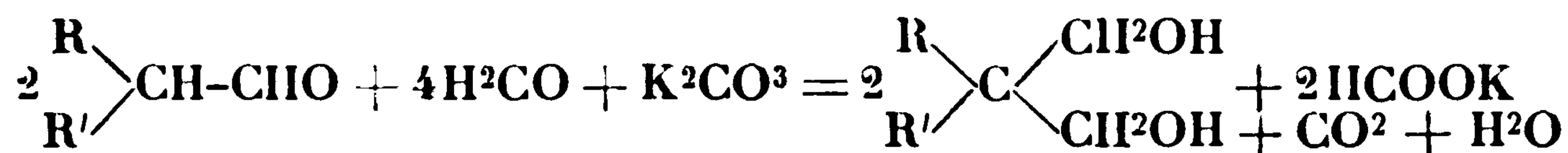
Partie expérimentale.

I. — Préparation des glycols diprimaires (22).

Comme nous le disions dans l'introduction, nous avons employé pour la préparation des glycols la condensation du formol (en excès) avec les aldéhydes du type :



en solution aqueuse et alcoolique en présence de carbonate de potasse. Il est nécessaire de chauffer le mélange à ébullition pendant 12 à 18 heures pour que la réaction soit terminée. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement variant de 80 à 90 0/0, une série de glycols 1-3 dont les représentants inférieurs seulement sont déjà connus. Le schéma de la réaction est le suivant :



Ces glycols sont tous des corps bien définis, à point de fusion net qui cristallisent en belles aiguilles dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène.

Ils distillent dans le vide sans décomposition; les distillats sont tout d'abord des huiles très visqueuses qui se prennent peu à peu en masse compacte et cristalline. Il est curieux de remarquer qu'en chauffant ces glycols sous la pression normale, ils se décomposent avec départ de formol.



Ils sont solubles dans l'eau (cette solubilité est très grande pour les glycols en C^5 et C^6 mais diminue considérablement dès que l'on arrive en C^{10}, C^{11}, etc.), très solubles dans l'alcool et l'éther.

Dans la série grasse le point de fusion est élevé au début :



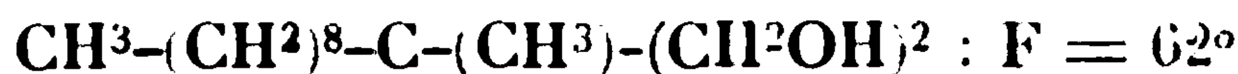
$$(CH^3)^2\text{-}C\text{-}(CH^2OH)^2 : F = 127°$$

puis tombe brusquement avec l'augmentation du poids moléculaire :



$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}(CH^3)\text{-}(CH^2OH)^2 : F = 42°$$

pour croître alors lentement :

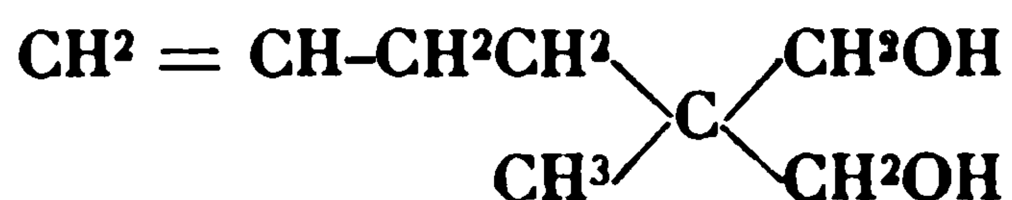


$$CH^3\text{-}(CH^2)^8\text{-}C\text{-}(CH^3)\text{-}(CH^2OH)^2 : F = 62°$$

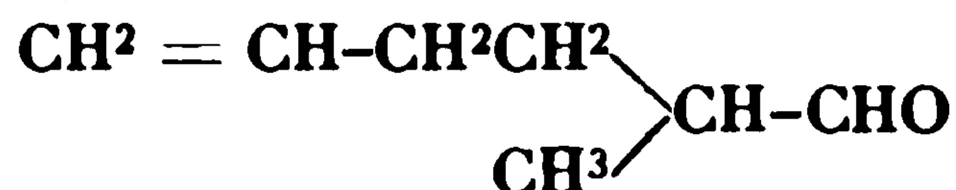
L'éthyl-2, méthyl-2, propanediol-1.3 est hygroscopique. Cette propriété ne se retrouve pas chez les homologues sauf chez le butenyl-2, méthyl-2, propanediol-1.3 (voir ci-dessous).

(22) *Matières premières :* Nous avons utilisé comme matières premières l'aldéhyde hydratropique et quelques aldéhydes aliphatiques. Parmi ces dernières, plusieurs ne sont pas encore décrites dans la littérature mais nous ont été aimablement fournies par la Maison Naef Cie, à Genève, à qui nous adressons nos remerciements. D'autres ont été préparées par nous-mêmes, comme nous le dirons plus bas.

Nous avons en outre préparé par la même méthode le glycol :

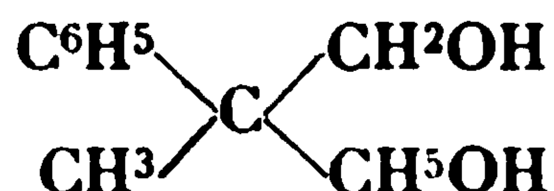


en partant de l'aldéhyde :



la réaction s'est passée normalement, ce qui montre bien qu'en solution aqueuse le formol n'a pas d'action sur la double liaison (23).

a) Préparation du phényl-2-méthyl-2-propanediol-1.3.



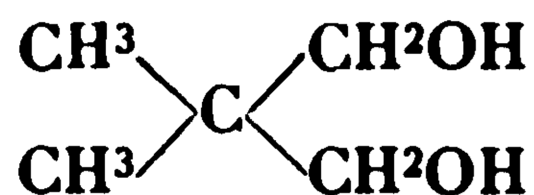
(déjà décrit par Hobson Milles et Leslie Bains (24).)

Aldéhyde hydratropique PM. 134	40 gr.
Formol à 40 0/0	70$^{cm^2}$
Eau	58 cm.
Carbonate de potasse	21gr8

On chauffe le mélange à reflux au bain-marie pendant 13 heures après l'avoir additionné d'un peu d'alcool (environ 50 cc.) pour obtenir à chaud un mélange homogène, ce qui dispense de l'agitation. Puis on chasse l'alcool dans le vide et on laisse reposer. Le glycol se sépare à l'état cristallin; on l'essore et on le recristallise dans le benzène : F. = 87°. Ce glycol est distillable et passe à 180-185° sous 15 mm. Rendement = 40gr,9 soit 83 0/0 de la théorie.

Analyse. — Subst., 0gr,1444; CO^2, 0gr.4877; H^2O, 0gr,1474. — Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$: C 0/0, 72,29 — Trouvé : 72,12. — Calculé pour H 0/0 : 8,43. — Trouvé : 8,67.

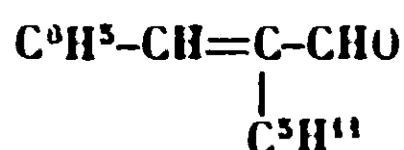
b) *Préparation du diméthyl-2.2-propanediol-1.3* :



(déjà décrit par Appel et Tollens) (25).

Aldéhyde isobutyrique PM. 72	10 gr.
Formol à 40 0/0	33 cc.
Eau	27 gr.
Carbonate de potasse	10 gr.

(23) (Une autre preuve de cette affirmation : L'aldéhyde α-amyl-cinnamique :



ne réagit pas avec le formol. Il n'y a pas de condensation. On récupère l'aldéhyde intacte.

(24) Hobson Milles et Leslie Bains, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 2502.

(25) Appel et Tollens. *Lieb. Ann.*, t. **283**, p. 38 ; *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 1087.

Même mode opératoire que dans l'essai précédent. Après avoir chassé l'alcool, le glycol ne se sépare pas à l'état cristallin mais forme sur l'eau une couche visqueuse que l'on extrait à l'éther.

Le glycol distille à 135-140° sous 70 mm. et cristallise par refroidissement. Recristallisé dans le benzène il fond à 127°.

Rendement : 8gr,7 soit 60,2 0/0 de la théorie.

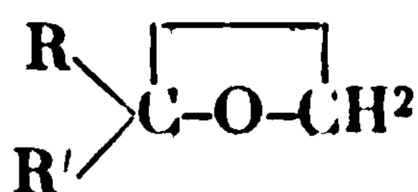
C'est ici le seul cas où nous ayons obtenu un rendement si bas. Ceci provient du fait que ce glycol est très soluble dans l'eau, donc très difficile à extraire. Les points d'ébullition et de fusion étant assez rapprochés, et le glycol se prenant très rapidement en masse, nous avons été obligés, à plusieurs reprises durant la distillation, de chauffer le ballon condenseur et une certaine quantité de produit fut entraîné par le vide.

c) *Préparation de quelques nouveaux glycols diprimaires, homologues du diméthyl-2.2-propanediol-1.3.* — En appliquant la même méthode et dans des conditions identiques nous avons condensé le formol avec les aldéhydes suivantes :

1°	Méthyl-2-butanal-1.........	C^2H^5-CH-(CH^3)-CHO
2°	Méthyl-2-hexanal-1.........	C^4H^9-CH-(CH^3)-CHO
3°	Méthyl-2-heptanal-1.........	C^5H^{11}-CH-(CH^3)-CHO
4°	Méthyl-2-méthyl-7-heptanal-1.	$(CH^3)^2$-CH-$(CH^2)^3$-CH-(CH^3)-CHO
5°	Méthyl-2-nonanal-1	C^7H^{15}-CH-(CH^3)-CHO
6°	Méthyl-2-undécanal-1	C^9H^{19}-CH=(CH^3)-CHO
7°	Méthyl-2-héxène-5-6-al-1...	CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH-(CH^3)-CHO

Nous avons ainsi obtenu une série de glycols diprimaires, non encore décrits. Nous n'indiquons pas les préparations détaillées. Il suffit de s'en rapporter aux exemples sus-cités. Nous donnons dans le tableau I, les points d'ébullition et de fusion de chacun de ces corps.

Remarques. — Nous avons fait quelques essais de condensation du formol avec des oxydes d'éthylène du type :



espérant obtenir les mêmes glycols. Les oxydes d'éthylène s'obtiennent facilement avec un bon rendement: par action de la chloroacétone sur les bromures magnésiens aliphatiques, on obtient des chlorhydrines qui, traitées par la soude, fournissent les oxydes d'éthylène cherchés. Les premiers échantillons de ces corps nous ont été remis par M. B. Samdahl qui a mis au point leur préparation.

Nous avons constaté que le formol n'agit pas sur les oxydes d'éthylène, du moins dans les conditions que nous avons utilisées pour les aldéhydes ; on obtient les mêmes glycols que ceux que l'on obtiendrait par saponification des oxydes soit :

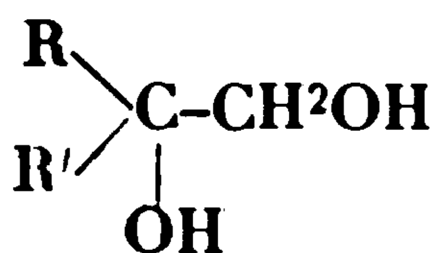


TABLEAU I.

Glycols diprimaires

N°	Aldéhydes	Eb.	Glycols	Eb.	F.	Rendement
1	C^6H^5, CH^3 >CH-CHO	95-97° 19 mm.	(1) C^6H^5, CH^3 >C< CH^2OH, CH^2OH	180-185° 15 mm.	87°	83 0/0
2	CH^3, CH^2 >CH-CHO	63° 741 mm.	(2) CH^3, CH^3 >C< CH^2OH, CH^2OH	135-140° 70 mm.	127°	60,2 0/0
3	CH^3, C^2H^5 >CH-CHO	85-90° 745 mm.	(3) CH^3, C^2H^5 >C< CH^2OH, CH^2OH	115-120° 19 mm.	42° hygros-copique	60,8 0/0
4	(*) CH^3, n-C^4H^9 >CH-CHO	141° 725 mm.	CH^3, n-C^4H^9 >C< CH^2OH, CH^2OH	130-132° 15 mm.	48°	82 0/0

(*) Les aldéhydes marquées d'une astérisque n'ont pas encore été décrites

(1) HOBSON MILLES et LESLIE BAINS, *loc. cit.*

(2) APPEL et TOLLENS, *loc. cit.*

(3) NEUSTAETTER, *Lieb. Ann.*, 351, 304 (1907).

TABLEAU I (*suite et fin*).

N°	Aldéhydes	Eb.	Glycols	Eb.	F.	Rendement
5	(*) CH^3, n-C^5H^{11} > CH-CHO	159-161° 725 mm.	CH^3, n-C^5H^{11} > C < CH^2OH, CH^2OH	142-143° 12 mm.	50°	86 0/0
6	(*) CH^3, is-C^6H^{13} > CH-CHO	54° 5 mm.	CH^3, is-C^6H^{13} > C < CH^2OH, CH^2OH	146-148° 13 mm.	53°	87 0/0
7	CH^3, n-C^7H^{15} > CH-CHO	95-97° 11 mm.	CH^3, n-C^7H^{15} > C < CH^2OH, CH^2OH	150-155° 14 mm.	55°	78 0/0
8	CH^3, n-C^9H^{19} > CH-CHO	119-122° 16 mm.	CH^3, n-C^9H^{19} > C < CH^2OH, CH^2OH	185-187° 11 mm.	62°	82 0/0
9	(*) CH^2=CH-CH^2CH^2 – CH^3-CH-CHO	140° 725 mm.	CH^2=CH-CH^2-CH^2 – CH^3-C-CH^2OH – CH^2OH	140-145° 18 mm.	29° hygroscopique	82,5 0/0

TABLEAU I.

Glycols diprimaires

N°	Aldéhydes	Eb.	Glycols	Eb.	F.	Rendement
1	C^6H^5, CH^3 > CH–CHO	95–97° 19 mm.	(1) C^6H^5, CH^3 > C < CH^2OH, CH^2OH	180–185° 15 mm.	87°	83 0/0
2	CH^3, CH^2 > CH–CHO	63° 741 mm.	(2) CH^3, CH^3 > C < CH^2OH, CH^2OH	135–140° 70 mm.	127°	60,2 0/0
3	CH^3, C^2H^5 > CH–CHO	85–90° 745 mm.	(3) CH^3, C^2H^5 > C < CH^2OH, CH^2OH	115–120° 19 mm.	42° hygros- copique	60,8 0/0
4	(*) CH^3, n-C^4H^9 > CH–CHO	141° 725 mm.	CH^3, n-C^4H^9 > C < CH^2OH, CH^2OH	130–132° 15 mm.	48°	82 0/0

(*) Les aldéhydes marquées d'nne astérisque n'ont pas encore été décrites

(1) HOBSON MILLES et LESLIE BAINS, *loc. cit.*

(2) APPEL et TOLLENS, *ioc. cit.*

(3) NEUSTAETTER, *Lieb. Ann.*, **351**, 304 (1907).

TABLEAU I (*suite et fin*).

N°	Aldéhydes	Eb.	Glycols	Eb.	F.	Rendement
5	(*) CH^3, n-C^5H^{11} >CH-CHO	159-161° 725 mm.	CH^3, n-C^5H^{11} >C< CH^2OH, CH^2OH	142-143° 12 mm.	50°	86 0/0
6	(*) CH^3, is-C^6H^{13} >CH-CHO	54° 5 mm.	CH^3, is-C^6H^{13} >C< CH^2OH, CH^2OH	146-148° 13 mm.	53°	87 0/0
7	CH^3, n-C^7H^{15} >CH-CHO	95-97° 11 mm.	CH^3, n-C^7H^{15} >C< CH^2OH, CH^2OH	150-155° 14 mm.	55°	78 0/0
8	CH^3, n-C^9H^{19} >CH-CHO	119-122° 16 mm.	CH^3, n-C^9H^{19} >C< CH^2OH, CH^2OH	185-187° 11 mm.	62°	82 0/0
9	(*) CH^2=CH-CH^2CH^2 | CH^3-CH-CHO	140° 725 mm.	CH^2=CH-CH^2-CH^2 | CH^3-C-CH^2OH | CH^2OH	140-145° 18 mm.	29° hygros- copique	82,5 0/0

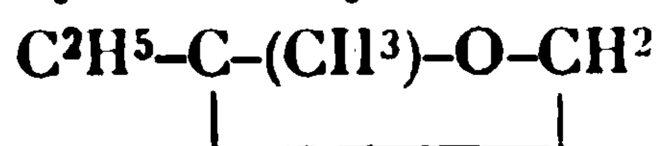
Il y a addition d'eau mais non de formol. Sans doute, en variant les conditions, pourrait-on obtenir les glycols cherchés, mais nous n'avons pas poussé plus loin nos investigations dans cette voie.

Pour parvenir aux glycols diprimaires il est donc préférable de transposer les oxydes au préalable. Les transpositions se font soit par le bisulfite de soude, soit par chauffage en tube scellé à 200-210° durant quelques heures en présence de poudre de cuivre, soit par contact avec des traces d'acide sulfurique concentré (26). Nous avons employé la deuxième méthode pour l'isovalérianal et la troisième pour le méthyl-2, nonanal-1. Il est avantageux de purifier l'aldéhyde après la transposition par la combinaison bisulfitique, le produit contenant toujours encore une certaine quantité d'oxyde d'éthylène et la purification par distillation n'étant pas suffisante. (Le point d'ébullition des aldéhydes n'est que de quelques degrés plus élevé que celui des oxydes.)

Préparation du méthyl-2-butanal-1 :


C^2H^5-CH(CH^3)-CHO

a) Méthyl-1-éthyl-1-oxyde d'éthylène.


C^2H^5-C-(CH^3)-O-CH^2

Nous avions d'abord préparé cet oxyde d'éthylène suivant la méthode indiquée dans un brevet de J. D. Riedel A. G. (27) en faisant agir la soude en solution très concentrée à chaud sur la chlorhydrine, Mais le procédé qui nous a donné les meilleurs résultats est celui décrit par Fourneau et Ribas (28) qui consiste à agiter la chlorhydrine avec son poids de lessive de soude à 36° Bé à une température de 40-50° pendant 2 heures environ. Nous avons ainsi obtenu des rendements de 63 0/0.

b) Méthyl-2-butanal-1.

Oxyde d'éthylène	30 gr.
Poudre de cuivre..................	3

On chauffe le mélange en tube scellé pendant 3 heures à 210°. Par distillation on fractionne le produit obtenu en 3 portions. Les têtes passent à 80-82° sous 745 mm. : c'est de l'oxyde d'éthylène non transposé, qui ne se combine pas avec le bisulfite de soude. Le cœur passe à 85-90° sous 745 mm. : c'est de l'aldéhyde isovalérianique qui donne facilement la combinaison bisulfitique. Les queues passent au-dessus de 90°. Elles précipitent par le bisulfite mais sont probablement des produits de condensation.

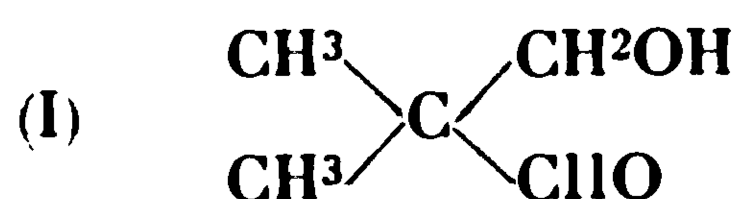
La portion de cœur, qui représente environ les 60 0/0 de l'oxyde d'éthylène employé, est traitée par le bisulfite de soude. On laisse reposer quelques heures. On essore la combinaison bisulfitique (ce que l'on peut faciliter en lavant à l'éther) on chauffe alors cette dernière avec une solution de carbonate de soude à 10 0/0. L'aldé-

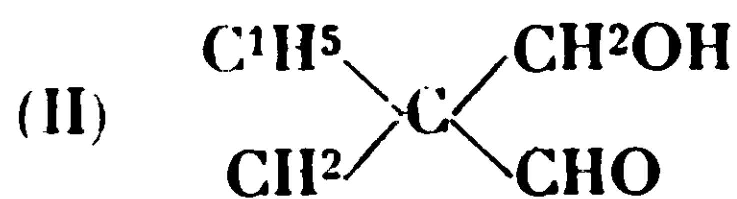
(26) Tiffeneau et E. Fourneau, *Bull.* (4), 1905, t. **33**, p. 741 ; *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1596; *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 662.
(27) *D. R. P.*, p. 199, 148; *Friedländer*, t. **9**, p. 975.
(28) E. Fourneau et I. Ribas, *Bull.* (4), 1917, t. **41**, p. 1046.

hyde libérée distille au fur et à mesure de la réaction. On traite le distillat qui contient de l'eau par l'éther. On sèche la solution éthérée et l'on chasse l'éther. On distille l'aldéhyde : elle passe à 85-90° sous 645 mm.

II. — Préparation de quelques aldols.

Dans le paragraphe précédent, toutes les condensations ont été faites en présence d'un excès de formol (3 M. sur 1 M. d'aldéhyde). Les deux essais suivants portent sur la condensation de l'isobutanal et de l'aldéhyde hydratropique avec une quantité restreinte de formol (1 M. pour 1 M. d'aldéhyde). Nous avons obtenu les deux aldols suivants :

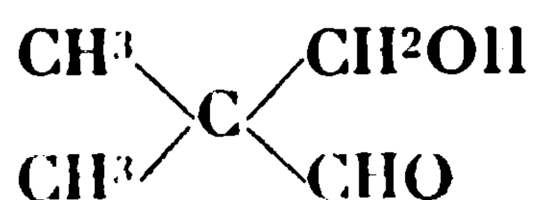
(I) 

(II) 

(I a déjà été décrit et préparé de la même façon par L. Wessely (29) ; II n'était pas connu).

Nous espérions obtenir par réduction des oximes de ces aldols les bases primaires correspondantes. Ces essais ont échoué. Nous rapportons cependant ici la préparation des aldols.

Préparation du diméthyl-2.2-propanol-3-al-1 :



Isobutanal PM. 72..................	50 gr.
Formol à 40 0/0....................	56gr4

On mélange les deux liquides dans un flacon à parois épaisses, bouché à l'émeri. Il se fait deux couches. On ajoute, peu à peu, 40 grammes de carbonate de potasse en maintenant le flacon dans un mélange réfrigérant. On laisse remonter à la température ordinaire puis on agite mécaniquement ; il se produit alors un échauffement. La réaction est terminée après trois heures de contact. On reprend par de l'éther, on lave la solution éthérée avec de l'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines. Sécher. Chasser l'éther. On distille le résidu : l'aldol passe à 80-90° sous 18 mm. Il cristallise lentement par refroidissement ; son point de fusion est à 89-90°. Rendement 35 grammes soit 50 0/0 de la théorie.

Réaction de Cannizzaro sur l'aldol précédent :

Aldol P.M. 102..................................	26gr6
Potasse caustique (en solution aqueuse à 10,08 0/0)...	80 cc.

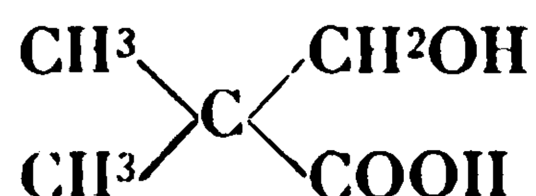
Alcool en quantité nécessaire pour rendre le mélange homogène.

On chauffe deux heures à ébullition à reflux. On neutralise la solution par l'acide sulfurique normal ; il en faut 7 cm^3. On évapore

(29) L. Wessely *Monats*, 1900, t. 21, p. 216.

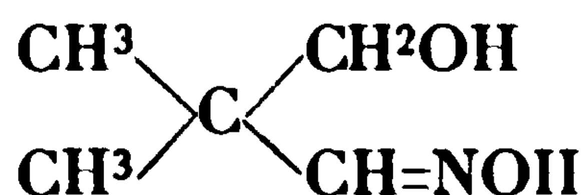
l'alcool, on concentre la solution aqueuse de l'oxyacide et du glycol qui est très soluble dans l'eau. On ajoute un peu de potasse et on extrait le glycol à l'éther. Sécher la solution éthérée avec du sulfate de soude et chasser l'éther. On distille le résidu : une huile très visqueuse, qui cristallise par refroidissement, passe à 135-140° sous 70 mm. Recristallisé dans le benzène, ce corps fond à 127°. C'est le diméthyl-2.2-propanediol-1.3 que nous avons aussi obtenu directement par condensation d'un excès de formol avec l'isobutanal.

Les eaux-mères de l'extrait éthéré sont acidifiées par de l'acide sulfurique, puis extraites à nouveau. Sécher la solution avec du sulfate de sodium calciné. Chasser l'éther. L'acide obtenu comme résidu est visqueux parce qu'il contient encore un peu de glycol. Pour le purifier et pour l'isoler, nous avons fait son sel de cuivre qui est presque insoluble dans l'eau et dont on régénère l'acide en le libérant par de l'acide sulfurique et en l'extrayant à nouveau à l'éther. L'acide ainsi obtenu cristallise en aiguilles dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. C'est l'acide oxypivalique :



très soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool. F. = 125° (30).

Oxime de l'aldol :

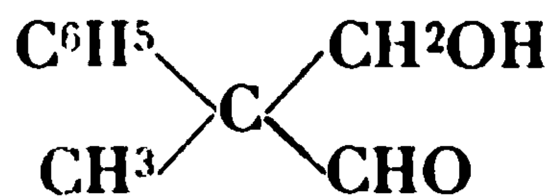


Aldol P.M. = 102	18 gr.
Chlorhydrate d'hydroxylamine	20
Acétate de sodium	20
Alcool à 96°	40 cc.

On fait bouillir ce mélange à reflux pendant 6 heures. Quand la liqueur est encore chaude, on la filtre pour la séparer du chlorure de sodium formé durant la réaction. Puis on évapore à sec dans le vide. On reprend par l'acétone, mais on ne parvient pas à obtenir l'oxime à l'état cristallin. Nous l'avons purifié par distillation : $Eb_{15} = 90\text{-}95°$.

Dosage de l'azote (Kjeldahl). — Subst., 0gr,2636 ; 2cc,3 $H^2SO^4 n$. — Calculé pour $C^5H^{11}O^2N$: N 0/0, 12,0. — Trouvé : 12,2.

Préparation du phényl-2-méthyl-2-propanol-1-al-3 :



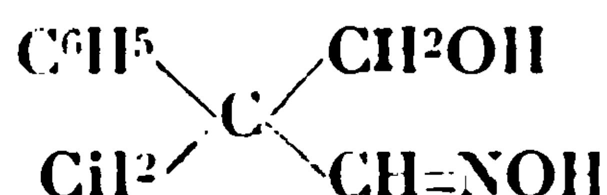
Aldéhyde hydratopique P.M. = 134...	137 gr.
Formol à 40 0/0	75 cc.
Carbonate de potasse	60 gr.

On ajoute le carbonate de potasse lentement en agitant et en refroidissant. Puis on agite mécaniquement 3 heures encore. On reprend le mélange de réaction par de l'eau et on l'extrait à l'éther.

(30) L. Wessely, *Monats*, 1901, t. **22**, p. 68.

Sécher, chasser l'éther. On distille le résidu : il passe à 145-155° (150°) sous 17 mm. une huile blanche qui, après quelques jours, parfois quelques heures, se transforme en une masse transparente, incolore qui durcit peu à peu ; mais, par distillation, on obtient de nouveau l'huile primitive presque quantitativement. Le distillat frais se combine avec le bisulfite et l'hydroxylamine (échauffement) mais aucun dérivé n'a pu être isolé à l'état cristallin :

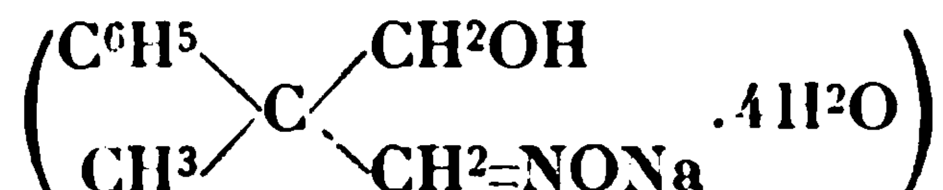
Oxime de l'aldol :



Aldol PM. = 164	29 gr.
Chlorhydrate d'hydroxylamine	20
Acétate de sodium	20
Alcool à 90 0/0	40 cc.

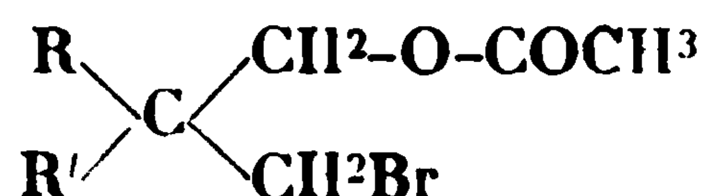
Même mode opératoire que pour l'oxime précédente. Le corps que l'on obtient se décompose quand on le distille même dans un vide poussé. Il se sépare de l'eau, et le résidu possède une forte odeur de nitrile.

Toutefois l'oxime brute traitée par la soude fournit un sel de sodium qu'on peut obtenir cristallin et parfaitement blanc. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique dilué, ce sel dégage du formol et régénère l'aldéhyde hydratropique. Il contient de l'azote dont le dosage serait en faveur de la constitution suivante :



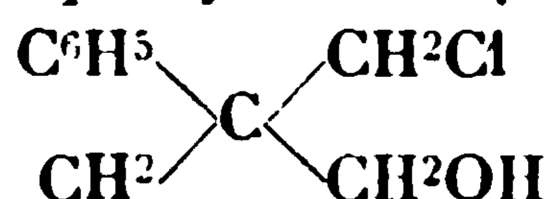
Dosage de l'azote (Kjeldahl). — Snbst., 0gr,3635 ; 1cc,H^2SO^4 *n*. — Calculé pour $C^{10}H^{21}O^6NNa$: N 0/0, 5,1. — Trouvé : 5,00.

III. — Préparation des éthers acétiques de bromhydrines du type :



Hobson Milles et Leslie Bains (31), qui ont les premiers préparé le phényl-2-méthyl-2-propanediol-1.3, se sont appliqués à la préparation de ses dérivés halogénés. Nous avons voulu répéter leurs essais, mais nous nous sommes heurtés à quelques difficultés et nous avons obtenu des résultats entièrement différents.

Essai de préparation du phényl-2-méthyl-2-chloro-3-propanol-1.



Ces auteurs indiquent deux modes opératoires :

a) L'un consiste en l'application de la méthode de Darzens (32)

(31) Hobson Milles et Leslie Bains, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 2502.
(32) G. Darzens, *Chem. Zeit.*, 1911, t. **34**, p. 634.

c'est-à-dire en l'action du chlorure de thionyle en présence de pyridine. Ce procédé nous a fourni, non pas le dérivé monochloré ($Eb_{15} = 118$-$120°$) qu'obtient Hobson Milles mais uniquement un corps ($Eb_2 = 200$-$205°$) qui ne contient que des traces de chlore.

b) L'autre consiste en l'action du pentachlorure de phosphore à sec à 80°. Le corps que nous avons ainsi obtenu ($Eb_{15} = 110$-$112°$) n'est pas non plus la chlorhydrine d'Hobson. Il fixe le brome, contient trop peu de chlore, et le dosage de la base que l'on obtient avec la diméthylamine ne correspond pas à la constitution prévue.

Voici la description plus exacte des essais :

a)	(C^6H^5)-$(CH^3$-C-$(CH^2OH)^2$ PM. 166..	50 gr.
	Chlorure de thionyle P.M. 119.....	53gr8
	Pyridine P.M. 79..................	35gr8

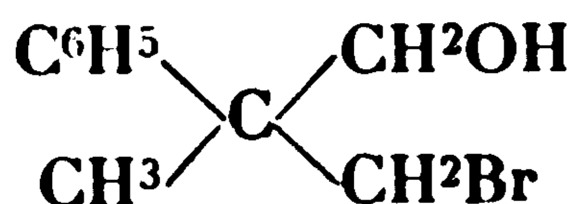
On mélange le glycol et la pyridine et on ajoute peu à peu le chlorure de thionyle en refroidissant. On laisse reposer durant la nuit et l'on chauffe 1 h. 1/2 à 105°. On reprend par de l'eau et l'on entraîne à la vapeur. On extrait le distillat à l'éther. Sécher sur du sulfate de soude. Chasser l'éther. On distille le résidu : on obtient un corps qui passe à 200° sous 2 mm., qui est une huile brunâtre, visqueuse qui ne contient que des traces de chlore.

b)	(C^6H^5)-(CH^3)-C-$(CH^2OH)^2$ P.M. 166.	10 gr.
	Pentachlorure de phosphore.......	26

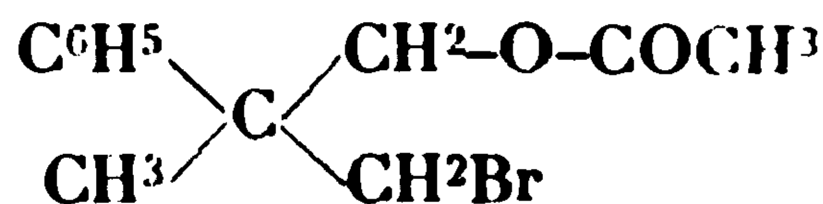
On chauffe le mélange 2 heures à 80° ; on ajoute de l'eau puis on entraîne à la vapeur. On extrait le distillat à l'éther Sécher, chasser l'éther. On distille les résidus : un produit paraissant homogène passe 110-112° sous 15 mm., mais qui n'est pas, comme nous le disions plus, la chlorhydrine cherchée.

Dosage du chlore (Volhard). — Subst., 0gr,2125 ; 7cc,8 $AgNO^3$ *n*/10. — Calculé pour $C^{10}H^{13}OCl$: Cl 0/0, 19,25. — Trouvé : 13,05 (!)

Préparation du phényl-2-méthyl-2-bromo-3-propanol-1 et de son éther acétique.



et



Hobson Milles et Leslie Bains (*loc. cit.*), préparent la bromhydrine non acétylée en faisant passer un lent courant d'acide bromhydrique gazeux durant plusieurs heures, d'abord à froid (0°), ensuite à chaud (100°), au travers de la solution acétique du glycol $(C^6H^5).(CH^3).C.(CH^2OH)^2$. Nous avons nous-mêmes fait les essais suivants :

a)	(C^6H^5)-(CH^3)-C-$(CH^2OH)^2$ P.M. 166..	50gr8
	Acide bromhydrique à 66 0/0.......	55cm2

On chauffe 8 heures en tubes scellés à 100°. On reprend par de l'eau et de l'éther. On lave la solution éthérée au carbonate de soude, on la sèche sur du sulfate de soude et on chasse l'éther. On distille le résidu : on obtient un corps qui passe à 200-210° sous

2 mm. qui n'est pas la bromhydrine cherchée, mais qui paraît être identique au produit que nous avons obtenu de ce même glycol en présence de pyridine et de chlorure de thionyle.

b)	$(C^6H^5)-(CH^3)-C-(CH^2OH)^2$ P.M. 166........	100 gr.
	Acide acétique cristallisable..............	150 cc.
	Acide bromhydrique gazeux (théor. 52 gr.).	78

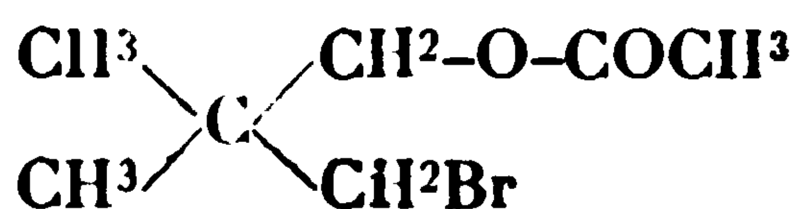
On conduit l'acide bromhydrique dans la solution acétique du glycol jusqu'à l'augmentation de poids voulue. On chauffe alors 7 heures en tubes scellés à 100°. On reprend par de l'eau et l'on extrait à l'éther. Laver au carbonate de sodium. Sécher sur du sulfate de sodium et chasser l'éther. On distille le résidu : de 165 à 168° sous 15 mm., il passe un produit qui paraît être homogène. Rendement : 105 grammes, soit 65 0/0 de la théorie. C'est l'éther acétique de la bromhydrine.

Dosage du brome (Volhard). — Subst., $0^{gr},2147$; $7^{cc},82$ $AgNO^3$ *n*/10. — Calculé pour $C^{12}H^{15}O^2Br$: Br 0/0, 29,5. Trouvé : 29,9.

Satisfaits des résultats de ce dernier essai, nous avons appliqué cette méthode aux glycols de la série grasse. Elle consiste donc à dissoudre le glycol dans une fois et demie son poids d'acide acétique cristallisable, à y ajouter la quantité nécessaire d'acide bromhydrique gazeux soit environ 50 0/0 d'excès de la théorie, et à chauffer sous pression à 100° durant 10 à 15 heures. Les éthers acétiques bromés que l'on obtient ainsi sont des liquides fluides, incolores quand ils sont fraîchement distillés, qui brunissent légèrement après quelque temps de repos. Ils ont une odeur forte et piquante, caractéristique des acétates. On remarque que les dosages de brome (voir tableau II), donnent en général un plus fort pourcentage que la constitution ne le nécessite. Nous ne nous sommes pas attardés à ces inexactitudes, car les dosages acidimétriques des bases dont les bromhydrines ne sont que des produits intermédiaires, fournissent des résultats absolument théoriques. Il est possible soit que les bromhydrines ne soient pas complètement acétylées, soit qu'elles contiennent des traces d'acide bromhydrique libre.

Les rendements varient de 75 à 85 0/0.

Nous donnons encore ici la préparation détaillée de l'*éther acétique du diméthyl-2.2-bromo-3-propanol-1*.



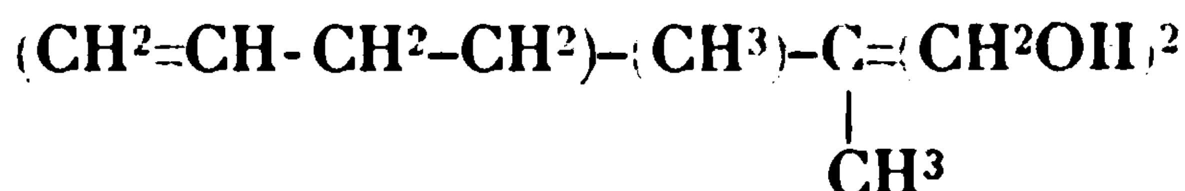
$(CH^3)^2=C=(CH^2OH)^2$ P. M. 104	100 gr.
Acide acétique crist......................	135 cc.
Acide bromhydrique gazeux (théor. 80 gr.).	130 gr.

On chauffe en tube scellé 15 heures à 100°. Puis on ajoute de l'eau et l'on extrait à l'éther. On lave la solution éthérée avec une solution de CO^3Na^2. Sécher avec du sulfate de sodium. Chasser l'éther. On distille le résidu : l'éther acétique de la bromhydrine passe à 87-92° (90°) sous 16 mm. Rendement 168 grammes, soit 84 0/0 de la théorie.

Dosage du brome (Volhard). — Subst., $0^{gr},2204$; $10^{cc},65$ $AgNO^3$ $n/10$. Calculé pour $C^7H^{13}O^2Br$: Br 0/0 38,3. — Trouvé : 38.5.

Les préparations des autres acétobromhydrines homologues étant entièrement calquées sur celle-ci, nous nous bornons à rapporter dans le tableau II les points d'ébuilition, les dosages du brome, ainsi que les rendements.

Ce n'est que dans le cas un peu compliqué du buténypl-2-méthyl-2-propanediol-1.3 :



que nous n'avons pas obtenu la bromhydrine acétylée. Nous espérions y parvenir par le même mode opératoire en limitant la quantité d'acide bromhydrique au poids théorique. Nous avons cependant obtenu un corps qui ne fixe plus de brome, dont le point d'ébuilition est trop bas ($Eb_{16} = 100\text{-}105°$; l'éther acétique distillerait sous cette pression vers 130°) et qui contient trop peu de brome soit 20,2 0/0 (calculé pour $C^{10}H^{16}O^2Br = 32,1$ 0/0). C'est très probablement un mélange.

IV. — Préparation d'aminoalcools et de leurs dérivés benzoylés (anesthésiques locaux).

La préparation de ces corps a présenté pratiquement peu de difficultés. On les obtient, selon la méthode habituelle, par action de la mono- ou de la diméthylamine en solution benzénique sous pression, à des températures variant de 140 à 170°. La durée de la réaction augmente avec le poids moléculaire des bromhydrines. En général, avec les halohydrines, la température de réaction des amines sur l'halogène est beaucoup plus basse et souvent, même à la température ordinaire, on observe, en solution benzénique, la séparation du sel de l'amine mise en œuvre. Il est à remarquer cependant que nous employons ici les éthers acétiques de bromhydrines. Le groupe acétylé doit être saponifié, au préalable, par l'action de la base, car l'halogène de ces éthers est extrêmement stable, et les amino-alcools que l'on obtient ont le groupe hydroxyle libre. C'est, en somme, la température à laquelle la saponification de l'éther-sel par l'amine a lieu, qui est celle de la réaction secondaire de l'amine sur l'halogène.

Les rendements sont malheureusement variables et n'ont pas dépassé 40 0/0 dans certains cas. Les bases que l'on obtient ainsi sont, à une exception près :



des huiles blanches, visqueuses, à forte odeur animale. Le point d'ébuilition du dérivé monométhylaminé est toujours plus élevé que celui du dérivé diméthylaminé. Nous avons fait un dosage acidimétrique de chaque base de la façon suivante : On pèse un flacon avec bouchon rôdé contenant environ 15 cc. d'eau, on ajoute la quantité de la base voulue, soit environ 1/1000 M. ; et l'on pèse à

TABLEAU H.

Acétobromhydrines.

N°	Acétobromhydrine	Éb.	0/0 Br Calculé	0/0 Br trouvé	Rendement
1	$(C_6H_5)(CH_3)C(CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3)(CH_2Br)$ P. M. 271	165-168° 15 mm.	29,5	29,9	65 0/0
2	$(CH_3)(CH_3)C(CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3)(CH_2Br)$ P. M. 209	90° 16 mm.	38,3	38,5	84 0/0
3	$(C_2H_5)(CH_3)C(CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3)(CH_2Br)$ P. M. 223	100-105° 15 mm.	35,8	36,8	77,5 0/0
4	$(n{-}C_4H_9)(CH_3)C(CH_2{-}O{-}CO{-}CH_2)(CH_2Br)$ P. M. 251	121-123° 14 mm.	31,4	31,8	82 0/0
5	$(n{-}C_5H_{11})(CH_3)C(CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3)(CH_2Br)$ P. M. 265	134-138° 13 mm.	30,1	31,1	78 0/0
6	$(is{-}C_6H_{13})(CH_3)C(CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3)(CH_2Br)$ P. M. 279	138-140° 11 mm.	28,6	28,6	84 0/0
8	$(n{-}C_9H_{19})(CH_3)C(CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3)(CH_2Br)$ P. M. 307	178-182° 16 mm.	24,9	24,6	80,5 0/0

N. B. — Les numéros sont des rappels au tableau 1.

nouveau. On ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique $n/10$ (15 cc.), puis on agite énergiquement pour dissoudre la base; on titre alors jusqu'à la décoloration du méthylrouge avec une solution $n/10$ de borate de soude. Le virement est ainsi très net (0,25 à $0^{cc},5$). Les résultats sont théoriques.

Dérivés benzoylés. — Les chlorhydrates des éthers benzoylés s'obtiennent en additionnant la solution benzénique des bases tertiaires d'une solution benzénique de chlorure de benzoyle. Il se produit un fort échauffement. Dans certains cas, le chlorhydrate se sépare par refroidissement à l'état cristallin. Mais dès que l'on opère avec des bases de poids moléculaire plus élevé, on obtient des chlorhydrates, qui ne se séparent pas à cause de leur solubilité dans le benzène. Il est alors nécessaire soit d'ajouter de l'éther anhydre à la solution benzénique, soit de préparer les dérivés benzoylés par action du chlorure de benzoyle sur les bases à sec (c'est-à-dire sans solvant), et en reprenant les produits de réaction dans l'éther ou l'acétone anhydres pour les faire cristalliser.

Voici la liste des dérivés benzoylés que nous avons préparés :

(1) $C^6H^5-CH(N(CH^3)^2HCl)-CH^2-CH^2-O-CO-C^6H^5$ F = 146°

(2) $\frac{C^6H^5}{CH^3}>C<\frac{CH^2-O-CO-C^6H^5}{CH^2N(CH^3)^2-HCl}$ F = 182-183°

(3) $\frac{CH^3}{CH^3}>C<\frac{CH^2-O-CO-C^6H^5}{CH^2N(CH^3)^2-HCl}$ F = 152,5-153°

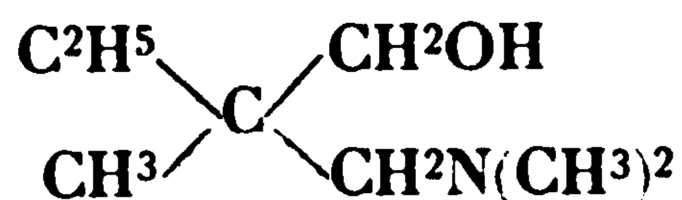
(4) $\frac{C^5H^{11}}{CH^3}>C<\frac{CH^2-O-CO-C^6H^5}{CH^2N(CH^3)^2-HCl}$ F = 110°

Ce sont des corps cristallins incolores, à point de fusion net. Ils sont très solubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans l'acétone, insolubles dans l'éther; leur saveur est très amère.

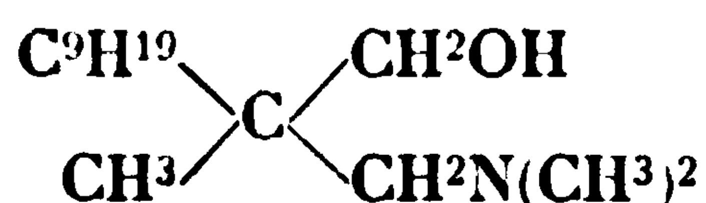
Ils ont une forte action anesthésique qui se caractérise par le fait qu'ils agissent lentement. Le benzoylé 3° possède un intérêt particulier, étant un isomère de la stovaïne dont il se différencie cependant profondément par la présence du groupe alcoolique primaire benzoylé.

La préparation d'autres éthers benzoylés ne nous a fourni que des huiles, que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser. Nous avons alors essayé de préparer les dérivés nitro-benzoylés en remplaçant le chlorure de benzoyle par le métanitrochlorure de benzoyle. Ceci nous a réussi dans les cas des deux alcamines suivantes :

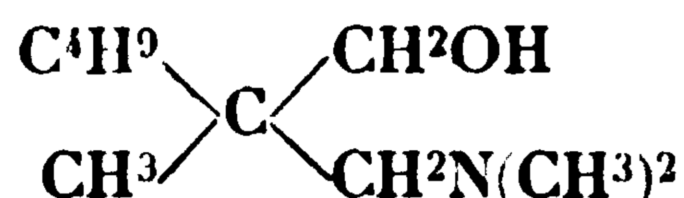
Le méthyl-2-éthyl-2-diméthylamino-propanol-1 :


$$\frac{C^2H^5}{CH^3}>C<\frac{CH^2OH}{CH^2N(CH^3)^2}$$

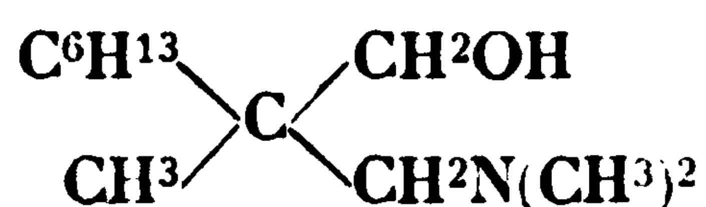
et le méthyl-2-nonyl-2-diméthylamino-3-propanol-1 :



Par contre, dans le cas du méthyl-2-butyl-2-diméthylamino-3-propanol-1 :



et du méthyl-2-hexyl-2-diméthylamino-3-propanol-1 :



nous ne sommes parvenus à cristalliser aucun dérivé benzoylé.

Pour l'identification des nouveaux amino-alcools que nous avons préparé, nous en avons toujours fait les *chlorhydrates* et les *iodométhylates.*

Chlorhydrates. — On émulsionne la base dans 4 ou 5 fois son volume d'eau. On ajoute de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 jusqu'à réaction acide au tournesol. La solution doit alors être limpide. On additionne d'une ou deux gouttes de la base, pour obtenir une solution très légèrement alcaline, que l'on lave soigneusement à l'éther; puis on chasse l'eau dans le vide. On reprend le résidu par l'alcool absolu ou l'acétone anhydre. On évapore à sec et on laisse reposer dans un dessiccateur. Après un laps de temps qui varie selon les cas, le chlorhydrate cristallise. On le recristallise, en général, dans l'alcool absolu ou dans l'acétone anhydre (éventuellement additionnés de quelques gouttes d'éther sec).

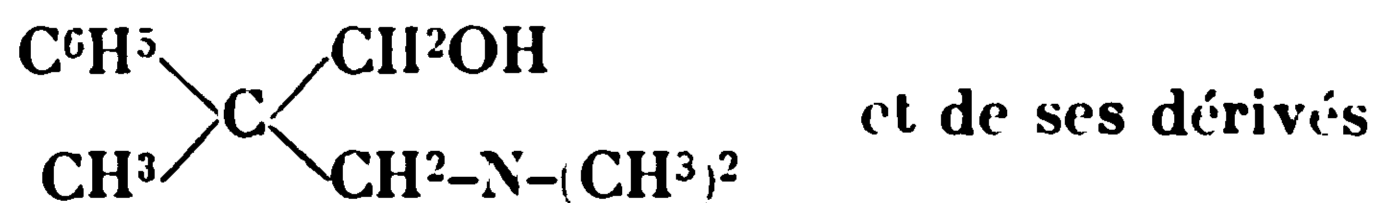
Ce sont des corps cristallins, incolores, souvent très hygroscopiques. Ils sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, l'éther de pétrole et le benzène.

Iodométhylates. — On dissout la base dans son volume d'alcool absolu. On ajoute peu à peu la quantité nécessaire d'iodure de méthyle. Il se produit un léger échauffement et la solution se colore en jaune. Après refroidissement et quelque temps de repos, l'iodométhylate cristallise spontanément. Il est parfois nécessaire cependant d'aider la cristallisation en grattant avec une baguette de verre et en ajoutant quelques gouttes d'éther anhydre. On recristallise dans l'alcool absolu ou dans un mélange d'alcool absolu et d'éther sec.

Ces corps sont bien cristallisés (incolores) et ont un point de fusion très net. En conséquence, ils sont plus favorables pour l'identification des bases que les chlorhydrates qui fondent parfois assez mal. Ils sont plus faciles à manier n'étant pas hygroscopiques.

Voici quelques préparations détaillées :

Préparation du phényl-2-méthyl-2-diméthylamino-3-propanol-1 :



et de ses dérivés

$(C^6H^5)-(CH^3)-C-CH^2Br)-(CH^2O-CO-CH^3)$ P.M. = 271...	46 gr.
Solution benzénique de diméthylamine à 30 0/0........	80 cc.

On chauffe le mélange en tubes scellés pendant 24 heures à 150°. Au courant de la réaction le contenu des tubes devient brun et il se dépose contre les parois des cristaux de bromhydrate de diméthylamine, qu'on essore et qu'on lave au benzène. On traite la solution benzénique par de l'acide chlorhydrique dilué pour extraire le chlorhydrate de la base cherchée. On lave la solution acide à l'éther pour séparer les produits neutres. On libère alors de nouveau la base par la lessive de soude et on l'extrait à l'éther. On sèche la solution éthérée sur du sulfate de sodium et on chasse l'éther. On distille le résidu : la base passe à 148-153° sous 17 mm. Rendement : 19 grammes, soit 59 0/0 de la théorie.

Dosage acidimétrique. — Subst., 0gr,206, $C^{12}H^{19}ON$, cc. HCl *n*/10. — Calculé : 10,67. — Trouvé : 10,6.

Chlorhydrate, — Il cristallise dans l'acétone en prismes incolores, F. 137-138°.

Iodométhylate. — Il cristallise dans l'alcool absolu en belles plaquettes incolores, F. 110°.

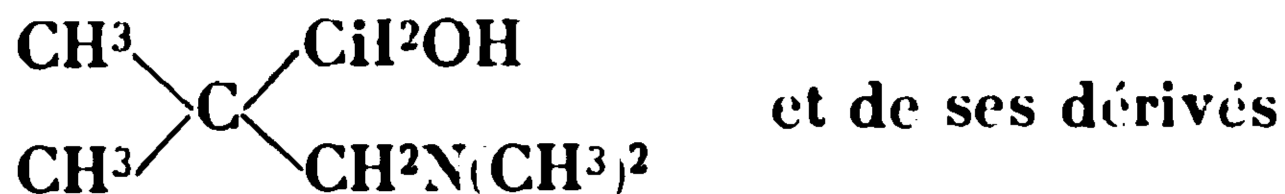
Dérivé benzoylé :


$(C^6H^5)-(CH^3)-C(CH^2-O-CO-C^6H^5)-CH^2-N(CH^3)^2-HCl$

Recristallisé dans l'acétone, F. 182-183°.

Dosage du chlore. — Subst., 0gr,2875; 8cc,62 $AgNO^3$ *n*/10. — Calculé pour $C^{19}H^{24}O^2NCl$: Cl 0/0, 10,3. — Trouvé : 10,3.

Préparation du diméthyl-2.2-diméthylamino-3-propanol-1 et de ses dérivés :



et de ses dérivés

$(CH^3)^2-C-(CH^2Br)-CH^2-O-COCH^3$ P.M. = 209	15 gr.
Solution benzénique de diméthylamine à 33 0/0....	40 cc.

On chauffe en tubes scellés 36 heures à 160°. On isole la base, comme dans l'exemple précédent, mais il est nécessaire d'ajouter un grand excès de soude, car la base est facilement soluble dans l'eau. Elle distille à 160-165° sous 750 mm. ou à 63° sous 15 mm. Rendement : 6 grammes, soit 63,5 0/0 de la théorie.

Dosage acidimétrique. — Subst., 0gr,2034, $C^7H^{17}ON$, cc. HCl *n*/10. — Calculé : 15,53. — Trouvé : 15,5.

Chlorhydrate. — Il cristallise dans un mélange d'acétone anhydre et d'alcool absolu en belles plaquettes carrées, incolores, F. 132°.

Iodométhylate. — Recristallisé dans l'alcool absolu, il se dépose sous forme de bâtonnets incolores, F. 224° (décomposition).

Dérivé benzoylé :



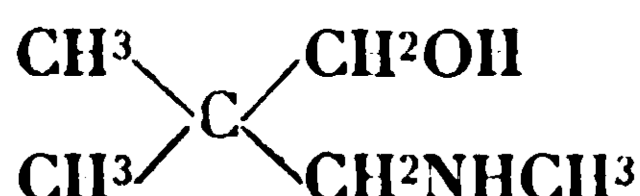
$$(CH^3)^2\text{-}C\text{-}(CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^2N(CH^3)^2\text{-}HCl$$

Recristallisé dans l'acétone, F. 152-153°. Belles aiguilles.

Dosage du chlore. — Subst., 0^{gr},2643, 9^{cc},72 $AgNO^3$ *n*/10. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2NCl$: Cl 0/0, 13,0. — Trouvé : 12,6.

Cet éther benzoylé est un isomère de la stovaïne et son étude physiologique présente ainsi un grand intérêt.

Préparation du diméthyl-2 2-méthylamino-3-propanol-1 et de son chlorhydrate :



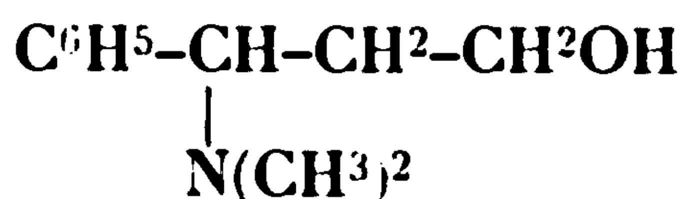
$(CH^3)^2\text{-}C\text{-}(CH^2Br)\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^3$ P.M. = 209......	15 gr.
Solution benzénique de monométhylamine à 13 0/0.	50 cc.

On chauffe en tube scellé 48 heures à 160°. La réaction a exactement la même apparence qu'avec la diméthylamine (voir ci-dessus). On essore les cristaux de bromhydrate de monométhylamine qui se sont formés et on isole base, comme précédemment. Elle distille à 69-71°, sous 14 mm., et cristallise par refroidissement. Recristallisée dans l'éther de pétrole, elle fond à 45-46° (longues aiguilles incolores). Rendement : 5 grammes, soit 56,5 0/0 de la théorie.

Dosage acidimétrique. — Subst., 0^{gr},164, $C^6H^{15}ON$, cc. HCl *n*/10. — Calculé : 13,1. — Trouvé : 13,05.

Chlorhydrate. — Il cristallise dans l'acétone en longs prismes incolores, F. 172-173°. Cette substance est hygroscopique.

Préparation du phényl-1-diméthylamino-1-propanol-3 et de ses dérivés :



$C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$ (33) P.M. = 170,5.........	12^{gr}5
Solution benzénique de diméthylamine à 33 0/0....	31 cc.

On chauffe le mélange en tube scellé pendant 6 heures à 125°. Cette température et cette durée de réaction sont suffisantes, puisque nous n'avons pas ici de groupe acétylé à saponifier. Le reste de la préparation est identique : on essore le chlorhydrate de diméthylamine et on isole la base de la façon habituelle. Elle distille à 155-160° sous 25 mm. Rendement : 3^{gr},1 soit 42 0/0 de la théorie.

Dosage acidimétrique. — Subst., 0^{gr},203, $C^{11}H^{17}ON$, cc. HCl *n*/10. — Calculé : 11,62. — Trouvé : 11,7.

(33) La préparation de cette chlorhydrine est décrite dans la deuxième partie de ce travail.

Tableau III.

Aminoalcools et dérivés.

No	Aminoalcools	Eb.	Dosage acidimétrique: gr. Subst.	Dosage acidimétrique: cc. HCl n/10 Calculé	Dosage acidimétrique: cc. HCl n/10 Trouvé	Chlorhydrate F.	Iodométhylate F.	Benzoylé F.
1a	C_6H_5, CH_3 > C < CH_2OH, $CH_2N(CH_3)_2$ P. M. 193	148–158° 17 mm.	0,2060	10,67	10,6	prismes 137°	plaquettes 109–110°	182–183°
1	C_6H_5, CH_3 > C < CH_2OH, CH_2NHCH_3 P. M. 179	152–155° 16 mm.	0,2164	12,1	12,1	119°	—	—
2a	CH_3, CH_3 > C < CH_2OH, $CH_2N(CH_3)_2$ P. M. 131	164–166° 750 mm. ou 63° 15 mm.	0,2034	15,53	15,45	paillettes 132°	bâtonnets 224° (décom- position)	aiguilles 152,5–153°
2b	CH_3, CH_3 > C < CH_2OH, CH_2NHCH_3 P. M. 117	69–71° 13 mm. F. 45–46°	0,1640	13,1	13,05	longs prismes 172–173°	—	—
3	C_6H_5, CH_3 > C < CH_2OH, $CH_2N(CH_3)_2$ [illegible]	[illegible] 14 mm.	0,1993	[illegible]	[illegible]	70–75° (?) très hygros[illegible]	155°	151–152° (m-nitro-[illegible]

	P. M. 173							
5	$n\text{-}C_5H_{11}$, CH_3 >C< CH_2OH , $CH_2N(CH_3)_2$ P. M. 187	113-116° 13 mm.	0,2450	13,1	13,1	paillettes brisées 97-98°	prismes 124°	fines aiguilles 111°
6	$is\text{-}C_6H_{13}$, CH_3 >C< CH_2OH , $CH_2N(CH_3)_2$ P. M. 201	119-122° 12 mm.	0,2495	12,4	12,5	paillettes soyeuses 125°	paillettes 118°	—
8a	$n\text{-}C_9H_{19}$, CH_3 >C< CH_2OH , $CH_2N(CH_3)_2$ P. M. 243	165-170° 15 mm.	0,2870	11,8	11,7	99-103°	paillettes 157,5°	très fines aiguilles 109° (*m*-nitrobenzoylé)
8b	$n\text{-}C_9H_{19}$, CH_3 >C< CH_2OH , CH_2NHCH_3 P. M. 229	170° 16 mm.	0,2961	13,53	13,45	paillettes 105-108°	—	—
—	$C_6H_5CH(N(CH_3)_2)\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$ P. M. 179	155-160° 25 mm.	0,2030	11,62	11,7	paillettes soyeuses 182° (décomposition)	prismes 158°	146°

N. B. — Les numéros sont des rappels aux tableaux I et II.

Dosage de l'azote (Kjeldahl). — Subst., 0gr,2289, 1cc,3 H^2SO^4 *n*. — Calculé pour $C^{11}H^{17}ON$: N 0/0, 7,82. — Trouvé : 7,9.

Chlorhydrate. — Recristallisé dans l'acétone, il fond à 182° (décomposition). Belles paillettes soyeuses.

Iodométhylate. — Recristallisé dans l'alcool, F. 158°. Prismes incolores.

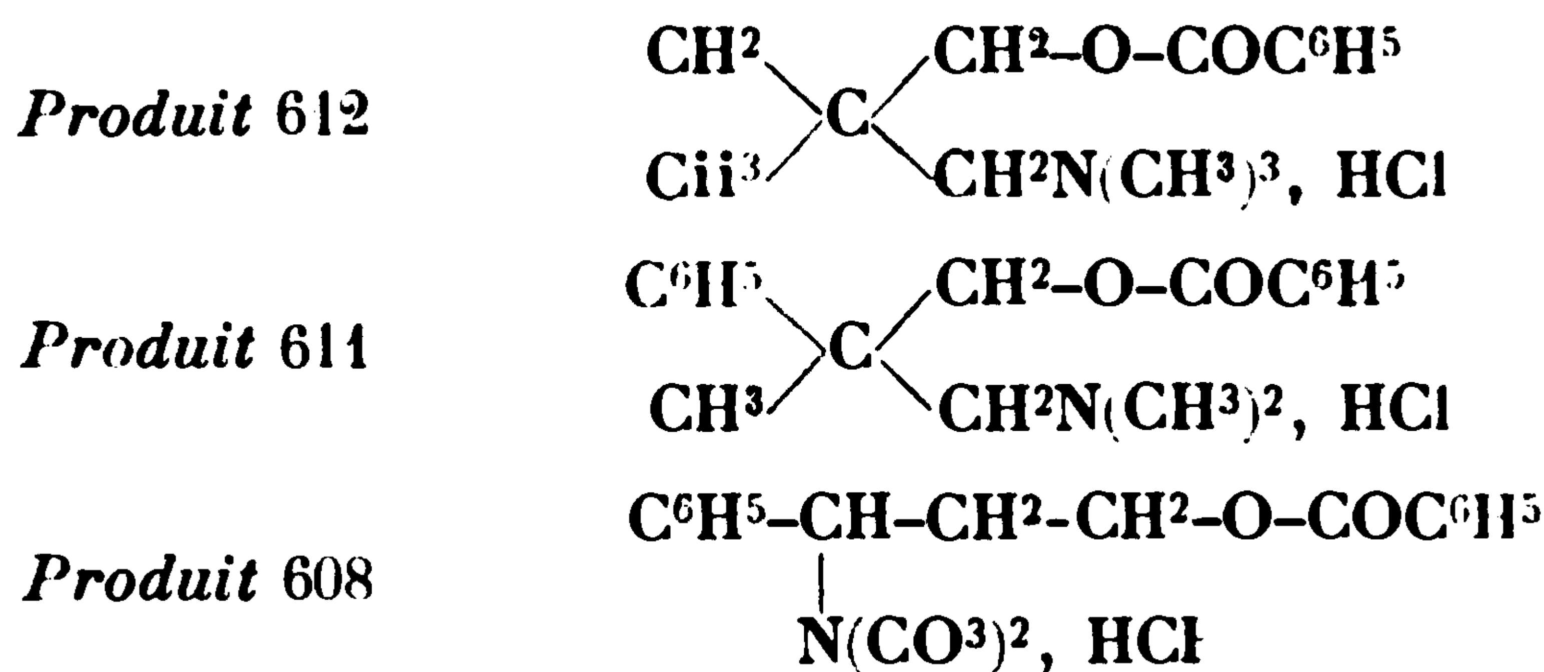
Picrate. — F. 111°.

Dérivé benzoylé. — Recristallisé dans l'éther acétique additionné d'un peu d'alcool, F. 146°.

Pour les autres aminoalcools, nous nous bornons à donner dans le tableau III leur point d'ébullition, les résultats de leur dosage acidimétrique, les rendements avec lesquels nous les avons obtenus, les points de fusion (34) et les formes cristallines de leurs dérivés.

ESSAIS PHARMACOLOGIQUES (35).

Les trois anesthésiques suivants ont été soumis à une courte étude pharmacologique.



Toxicités. — Les toxicités ont été mesurées sur des souris par injections intramusculaires du produit en solution aqueuse (neutre au tournesol). Les doses que nous indiquons sont calculées pour des souris de 20 grammes.

N° du produit	D. M. en gr.	D. M. T. en gr.
612	0,020	0,010
611	0,002	0,0001
608	0,020	0,0025
(Stovaïne)	0,005	0,002

Action anesthésique. — *Cornée de lapin* : Si l'on donne à l'action

(34) Tous ces corps étant sensibles à la chaleur, nous avons déterminé leur point de fusion instantané par projection sur le bain de mercure.

(35) Essais effectués par Mlle J. LÉVY, chef du Laboratoire de M. le Professeur Tiffeneau, à la Faculté de Médecine de Paris.

du chlorhydrate de cocaïne la valeur 1, les valeurs relatives de l'action de nos produits sont :

Produit 612	0,21
Produit 611	0,95
Produit 608	0,20
(Stovaïne)........................	0,10

(Laboratoire de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)

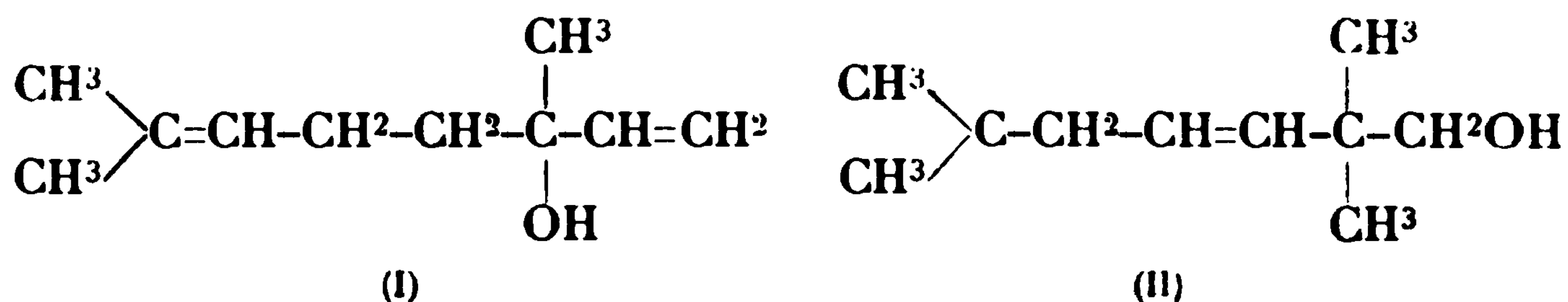
N° 93. — Sur quelques glycols à poids moléculaire élevé et sur leurs produits de déshydratation partielle; par MM. Sébastien SABETAY et Jean BLÉGER.

(5.6.1930.)

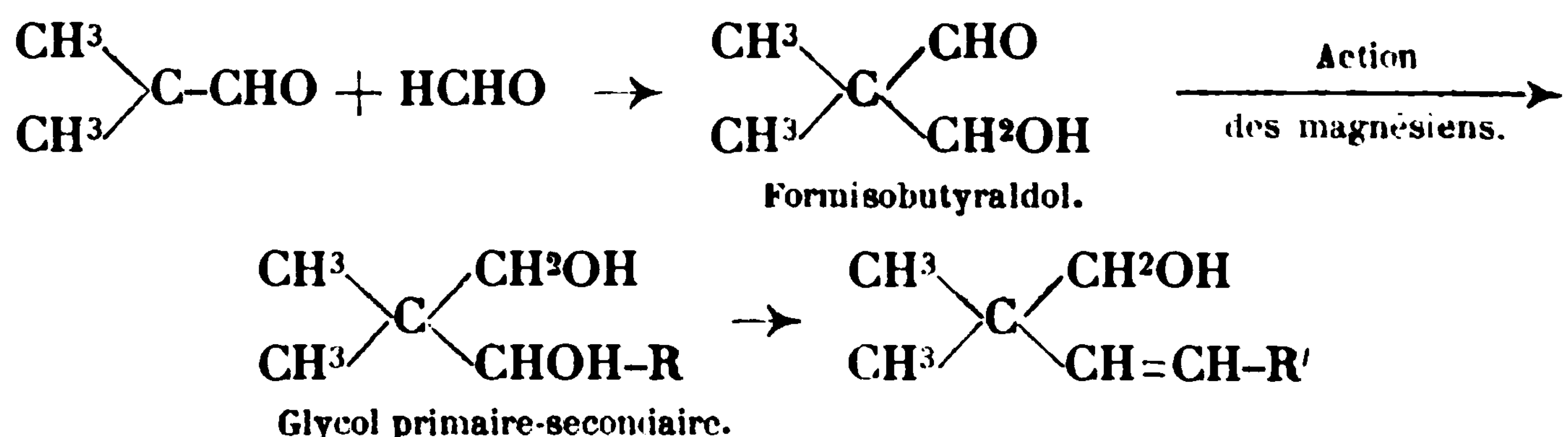
Parmi les alcools employés en parfumerie, les alcools terpéniques acycliques en C^{10} tiennent une place prépondérante. C'est à leur grande profusion dans la nature et par suite à leur prix relativement bas qu'il faut attribuer cette suprématie : Quel produit de synthèse pourra concurrencer un citronellol, un linalol ou un géraniol? Les études relatives à l'odeur et à la constitution chimique dans cette série ne manquent pas; mais on ne peut pas affirmer qu'on ait épuisé toutes les possibilités de synthèses en permutant le groupement fonctionnel, les doubles liaisons, et ce qui est plus important encore, les ramifications possibles de la chaîne carbonée. Doit-on voir dans les chaînes des alcools terpéniques naturels un modèle non perfectible qui représente, à l'exclusion de tout autre, un type d'odeur rose, citron, mélisse, etc.? Quoi qu'il en soit, la synthèse organique appliquée à la parfumerie bien qu'elle ait créé peu de types d'odeurs nouvelles, a montré plus d'une fois que tel ou tel type d'odeur ne se rattache pas nécessairement à une constitution rigide mais, bien au contraire, que diverses modifications dans la molécule sont possibles.

Si on prend comme modèle, par exemple le linalol (I), cet alcool tertiaire à deux doubles liaisons si répandu dans la nature, on peut considérer comme facteurs responsables de la nuance de l'odeur : *a*) le nombre d'atomes de carbone; *b*) les doubles liaisons; *c*) la fonction alcoolique tertiaire; *d*) les deux ramifications de la chaîne' la terminale avec le groupement isopropylénique fréquent dans les produits odorants naturels et le carbone quaternaire. Le nombre d'atomes de carbone joue certainement un grand rôle. De nombreuses études ont montré que dans des séries l'odeur croît ou décroît progressivement en atteignant un maximum pour une certaine valeur. Les doubles liaisons ne sont pas, dans le cas qui nous préoccupe, responsables du type d'odeur, le dihydro-linalol et le tétrahydro-linalol possédant également une odeur linalolique. La fonction alcoolique tertiaire n'est pas non plus indispensable car, comme nous le montrerons plus loin, un alcool en C^{10} peut posséder une fonction alcoolique primaire et en même temps l'odeur linalolique. Reste encore les ramifications. Un groupement isopropylique terminal et un carbone quaternaire, semblent donc suffire

pour provoquer la nuance d'odeur caractéristique du linalol, comme il résulte de la formule de notre alcool de synthèse (II). Jusqu'à quel point peut-on permuter les ramifications de la chaîne carbonée? Tel est l'objet d'une étude en cours.



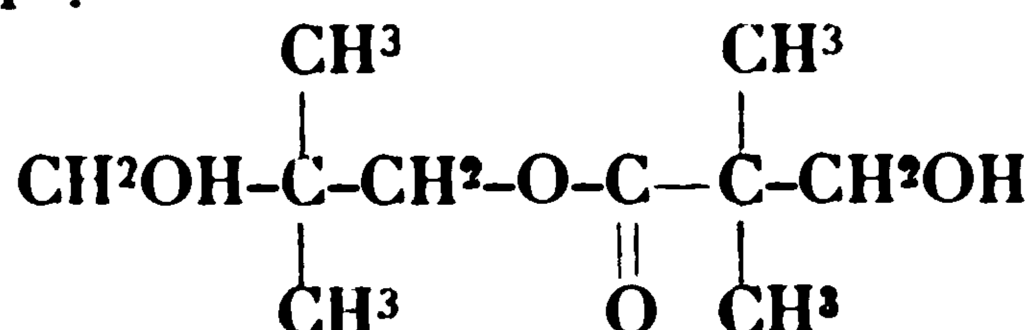
Nous avons entrepris la synthèse d'alcools non saturés à odeur linaloïque et nous exposons ici les premiers résultats obtenus. La marche de la synthèse peut être résumée dans le schéma suivant :



Le formisobutyraldol (aldol à fonction alcoolique primaire) a été préparé d'après L. Wesselly (1). Le pentaldol ainsi obtenu fond à 94°, et serait, d'après les déterminations cryoscopiques et ébullioscopiques de divers auteurs, un dimère. La fonction aldéhydique est pourtant intacte car l'aldol dimère réduit la liqueur de Fehling, forme un miroir d'argent, donne une oxime, une aldazine, etc., et sous l'action des magnésiens on obtient des glycolsprimaires-secondaires. M. Th. Iliesco, du Laboratoire de M. Grignard, a obtenu tout récemment des résultats entièrement différents (2). En effectuant à froid la condensation entre l'isobutanal et le formol en milieu éthéré et en présence de KOH en pastilles, il obtient, avec un rendement de 22 0/0, le formisobutyraldol monomère. C'est un liquide incolore, visqueux, qui ne cristallise pas même à la longue, qui donne un miroir d'argent, et qui possède les constantes $Eb_{15} = 69°$, $D_{15}^{15} = 0{,}976$, $n_D^{15} = 1{,}43744$. Avec les magnésiens il réagit normalement en donnant un glycol primaire-secondaire. En changeant légèrement le mode opératoire, l'auteur cité obtient le pentaldol dimère, $Eb_{14} = 78°$ sous forme d'une poudre blanche insoluble dans le benzène (contrairement à l'aldol monomère qui est soluble), ne réduisant pas le nitrate d'argent ammoniacal (« donc ne possédant pas de fonction aldéhydique »). Cet aldol mixte dimère ne serait autre chose qu'un éther-sel (III) formé par la condensation de 2 molécules d'aldol mixte monomère suivant la réaction de Cannizzaro–Titschenko. Les arguments apportés en

(1) L. Wesselly, *Monatshefte f. chem.*, 1900, t. 21, p. 218.
(2) Th. Iliesco, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1929.

faveur de cettte formule sont l'analyse, la détermination du poids moléculaire, l'indice de saponification et l'action des magnésiens. On obtient dans ce dernier cas des glycols primaires-tertiaires, deux molécules de magnésien se fixant sur la chaîne. De tout ceci il résulte que notre formisobutyraldol dimère est différent du dimère de M. Iliesco. Quoi qu'il en soit il nous semble étrange qu'un éther-sel d'un tel poids moléculaire possède un point d'ébullition si bas et ceci d'autant plus que pour cet éther A. Franke et M. Kohn (3) donnent comme point d'ébullition $Eb_{10} = 156°$ et comme point de fusion 51° :



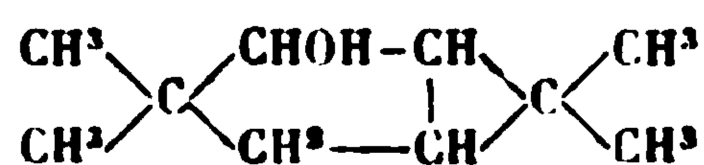
L'étude de l'action des magnésiens aliphatiques sur le formisobutyraldol n'a été effectuée jusqu'à présent qu'avec des magnésiens à bas poids moléculaire. On sait que cette réaction s'effectue en plusieurs phases, la première molécule de magnésien bloquant la fonction alcoolique, et la deuxième agissant sur le groupement aldéhydique.



Nous avons fait réagir sur le formisobutyraldol les magnésiens des bromures d'isoamyle, d'isohexyle et de *n*-heptyle, et nous avons obtenu les trois glycols primaires-secondaires triméthyl-2.2.6-heptanediol-1.3, triméthyl-2.2.7-octanediol-1.3 et diméthyl-2.2-decanediol-1.3 dont nous avons préparé les acétines et les bromacétines. Par débromuration des bromoacétines au moyen de la potasse alcoolique nous avons obtenu trois alcools en C^{10}, C^{11} et C^{12} non saturés, isomères du citronellol et de ses homologues immédiats, à savoir le triméthyl-2.2.6-heptène-3-ol-1, le triméthyl-2.2.7-octène-3-ol-1 et le diméthyl-2.2-décène-3-ol-1. L'alcool en C^{10} est le plus intéressant au point de vue odeur qui rappelle celle du linalol. Nous retenons donc que l'odeur linalolique n'a rien à faire avec la fonction alcoolique tertiaire (4) et qu'il est possible de réaliser des

(3) A. Franke et M. Kohn, *Monatsh, f. chem.*, 1906, t. 25, p. 865; t. 27, p. 1097.

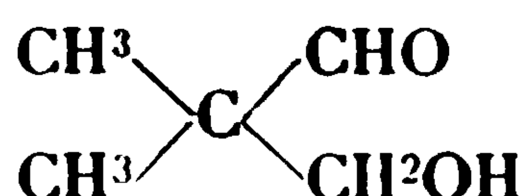
(4) Sans vouloir faire une énumération complète des corps à odeur linalolique, nous croyons intéressant de mentionner l'un d'entre eux, qui possède deux des caractéristiques du linalol : un carbone quaternaire et un groupement isopropylénique. Il s'agit du *l*-carol (*l*-triméthyl-3.7.7-bicyclo-[0.1.4]-heptanol-2) étudié par K. N. Menon et J. L. Simonsen, *Journ. Indian Inst. of Science*, t. 10 A, 1927, p. 1 (cité d'après *Schimmels-Bericht*, 1928, p. 211).



alcools primaires à une double liaison et à deux ramifications, possédant les mêmes caractéristiques olfactives que le linalol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

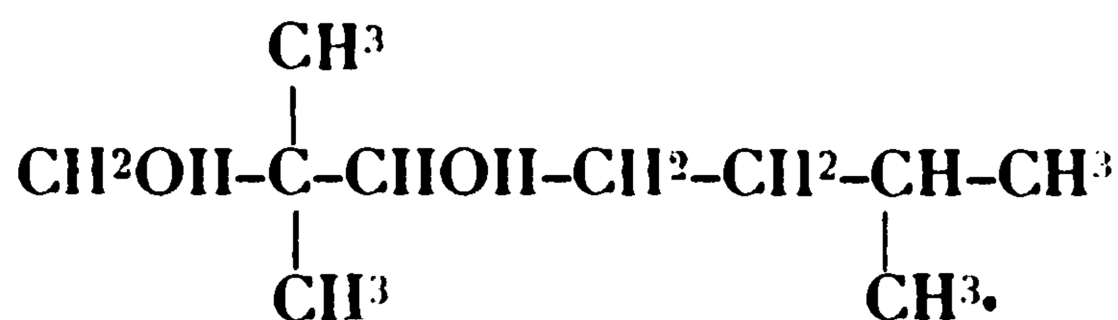
Formisobutyraldol (diméthyl-2.2-propanol-3-al-1).



Cet aldol, avec un groupement alcoolique primaire, a été préparé pour la première fois par L. Wesselly (1) (qui établit également sa constitution par oxydation en acide diméthylmalonique) en condensant un mélange d'aldéhyde isobutyrique avec du formol à 40 0/0 en présence de carbonate de potassium solide. Bien que pendant la réaction la température atteigne 80°, ce qui, certainement, n'est pas sans provoquer des réactions parasites, surtout quand il s'agit d'aldéhydes en milieu fortement alcalin, l'auteur cité ci-dessus parle d'un rendement quantitatif (en produit brut, il est vrai). Il est facile de se convaincre à la rectification qu'une bonne partie de la substance est composée par des produits de condensation à point d'ébullition élevé. Nous avons modifié légèrement le mode opératoire de Wesselly en opérant à basse température.

Le pentaldol se présente sous forme d'une masse blanche, de saveur amère. Recristallisé dans l'éther il fond à 94°. Il réduit la liqueur de Fehling, noircit le nitrate d'argeut ammoniacal, recolore la fuchsine bisulfitée et, chauffé avec la potasse alcoolique, il montre l'indice de Cannizzaro approximativement (0gr,1853 d'aldol consomment 9cc,96 KOH $n/10$. — Calculé pour $C^5H^{10}O^2$: 9cc,07). Le pentaldol est stable à l'air. Bien que son poids moléculaire ait été trouvé double par divers auteurs, l'aldol dimère réagit avec les magnésiens comme si son poids moléculaire était simple. Probablement sous l'action de différents agents chimiques et spécialement des magnésiens il se produit en première phase une dépolymérisation.

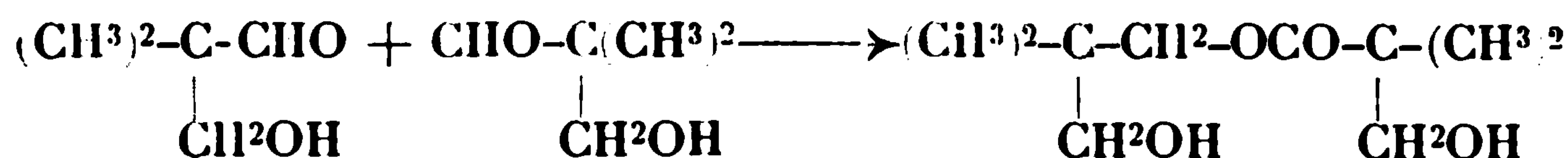
Triméthyl-2.2.6-heptanediol-1.3.



Dans l'action des magnésiens sur les aldols il faut tenir compte de la fonction alcoolique de ceux-ci, qu'il faut bloquer préalablement. Il est donc nécessaire de prendre au moins 2 mol. de magnésien pour 1 mol. d'aldol.

On fait d'abord le magnésien du bromure d'isoamyle et on ajoute goutte à goutte en agitant mécaniquement une solution éthérée de formisobutyraldol, de façon que l'éther entre en ébullition. Quand l'opération est terminée on chauffe encore une heure à l'ébullition.

Après le traitement habituel à la glace et à l'acide sulfurique dilué, on chasse l'éther et on distille sous pression réduite. Le produit brut ne décolore pas le brome. Après plusieurs rectifications on obtient une fraction $Eb_{20} = 145\text{-}148°$, $n_D^{18,5} = 1.4530$ formé par le glycol cherché. $R^t = 41$ gr. à partir de 60 gr. d'aldol. Dans toutes ces préparations nous avons également obtenu des fractions à point d'ébullition plus élevé que nous n'avons pas analysées. Il est possible que ces fractions soient formées par des éthers-sels, car d'après A. Franke et M. Kohn (5) les magnésiens auraient une action condensante sur les aldols qui se poursuivrait d'après l'équation :



en donnant naissance à un éther oxypivalique du propane-diméthyl-2.2-diol-1.3.

Analyse dn glycol. — Subst., $0^{gr},2009$ donnent $0^{gr},5033$ CO^2 et $0^{gr},2285$ H^2O. — Trouvé : C 0/0, 68,33 ; H 0/0, 12,73. — Calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$: C 0/0, 68,88 ; H 0/0, 12,73.

Le glycol se prend lentement en une masse de cristaux blancs, insolubles dans l'eau, de saveur amère.

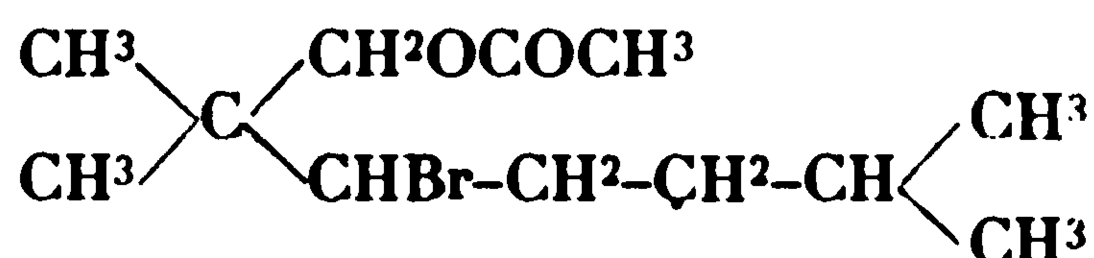
Diacétate. — On chauffe à reflux pendant quelques heures le glycol avec l'anhydride acétique + l'acétate de sodium. Après le traitement habituel on rectifie dans le vide. Le diacétate passe sous 15 mm. à 154-155°. C'est un liquide incolore, de saveur amère, $n_D^{20,5} = 1,4351$. Il est à remarquer que le produit brut ne décolore pas le brome, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu de déshydratation et, par conséquent, de fonction alcoolique tertiaire dans notre glycol. L'indice de saponification correspond à la formule $C^{14}H^{26}O^4$. Nous n'avons pas réussi à obtenir un dibenzoate cristallisé.

Bromacétine. — On opère comme pour les glycols préparés par M. Fourneau, Mlle Benoît, M. Firmenich (voir mémoire précédent). Dans un flacon en pyrex à parois très épaisses contenant une mol. de glycol et 2 mol. d'acide acétique, on introduit en refroidissant $1^{mol},5$ de gaz bromhydrique. Ensuite on bouche le flacon et on chauffe dans un bain d'eau bouillant pendant 15 h. On verse dans l'eau, on extrait à l'éther, on lave bien au bicarbonate et à l'eau, on chasse l'éther et on rectifie dans le vide. Les fractions de tête qui décolorent le brome, représentent probablement un produit de déshydratation partielle du glycol. La fraction principale passe sous 16 mm. entre 145 et 147° et possède l'indice $n_D^{21} = 1,4630$. R^t 30 gr. à partir de 35 gr. de glycol.

Dosage de l'halogène (potasse benzylique) (6). — Subst., $0^{gr},3588$ correspondent à $12^{cc},86$ NO^3Ag $n/10$. — Calculé pour $C^{12}H^{23}O^2Br$: $12^{cc},86$.

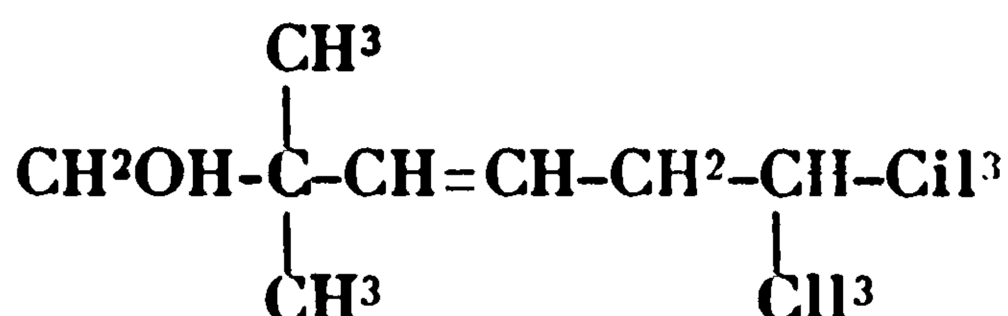
(5) A. FRANKE et M. KOHN, *Monatsh. f. chem.*, 1904, t. **25**, p. 865 ; 1906, t. **27**, p. 1097 ; 1907, t. **28**, p. 997.
(6) S. SABETAY et J. BLÉGER, *Bull. Soc. ch. Fr.* (4), 1930, t. **47**, p. 114.

La bromacétine correspond probablement à la formule :



mais on ne peut pas écarter à priori l'hypothèse qu'une fraction plus ou moins importante de brome se fixe sur la fonction alcoolique primaire.

Triméthyl-2.2.6-heptène-3-ol-1.



Diverses méthodes de déshydratation partielle du glycol ont été tentées sans arriver à des résultats satisfaisants. Un chauffage de quelques heures avec de l'acide sulfurique à 5 0/0 ou avec l'acide phosphorique à 10 0/0 laisse le glycol non attaqué (7). On sait que dans ces conditions les glycols primaires-tertiaires (hydroxy-citronnellol, par exemple) se déshydratent très bien. Le bisulfate de sodium déshydrate trop brutalement : à côté de carbures de transposition à odeur terpénique on obtient des produits oxygénés, probablement des oxydes. L'acide sulfurique à 60 0/0, la porosite de Fourneau, l'anhydride phosphorique dans le benzène et le chorure de zinc anhydre, sont également à rejeter dans ce cas particulier. Deux procédés nous ont permis d'arriver à l'alcool non saturé : la déshydratation catalytique du glycol au moyen de l'iode et du brome et la déshalogénation de la bromacétine an moyen de la potasse alcoolique à chaud.

Déshydratation catalytique au moyen de traces d'iode.

On chauffe à l'ébullition pendant 20 h. 10 gr. de glycol avec un peu d'iode d'après la méthode de H. Hibbert (8). Par distillation on obtient une fraction à odeur linalolique, $Eb_{14} = 92\text{-}95°$, $n_D^{22} =$ 1,4415. On peut également effectuer cette déshydratation en distillant le glycol sur un peu d'iode qu'on renouvelle de temps en temps.

Déshydratation catalytique du glycol au moyen du brome. — On distille 38 gr. de glycol lentement, à feu nu, en ayant soin d'ajouter de temps en temps un peu de brome (en tout 1-2 gr.), et de maintenir le thermomètre vers 220°. Le distillat est décanté, bien lavé à l'eau, au bicarbonate, etc. Par rectification dans le vide, on obtient 4 fractions à peu près égales : *a*) $Eb_{15} = 60\text{-}85°$, *b*) $Eb_{14} = 90\text{-}115°$, *c*) $Eb_{14} = 140\text{-}147°$, *d*) résidus. La fraction *b*) est redistillée à plusieurs reprises sur un grain de KOH. On obtient finalement un

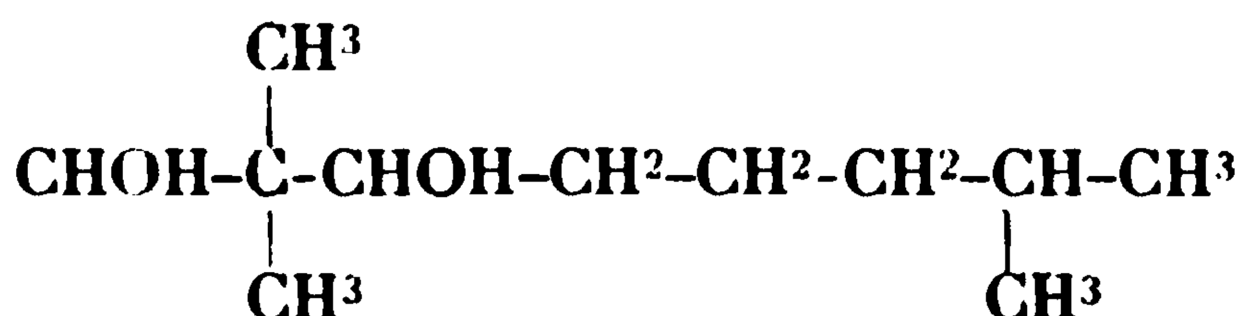
(7) De même une distillation sur de l'alun calciné.

(8) H. Hibbert, *Am. chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 1748.

liquide non saturé, à fonction alcoolique, à odeur linalolique, $Eb_{18} = 88\text{-}92°$, $n_D^{21} = 1{,}4406$ (9).

Débromuration de la bromacétine. — En mélangeant 28 gr. de bromacétine avec de la potasse alcoolique (18 gr. KOH dans 100 cc. d'alcool), on observe un échauffement et une précipitation de BrK. Après avoir chauffé quelque temps à reflux on chasse une partie de l'alcool par distillation sous un vide partiel (10), on verse dans l'eau, on extrait à l'éther, etc. Par distillation dans le vide on obtient un liquide de saveur amère, fixant le brome et réagissant avec l'iodure de méthylmagnésium. L'analyse donne des chiffres qui correspondent à la formule $C^{10}H^{20}O$. Les constantes du triméthyl-2.2.6-heptène-3-ol-1 sont les suivantes : $Eb_{17} = 90\text{-}92°$; $n_D^{21} = 1{,}4430$; $D_{21} = 0{,}8373$, R. M. = trouvé 49,40, calculé pour $C^{10}H^{20}O$ $|\overline{2}$ = 49,43. L'odeur de cet alcool est fraîche et rappelle fidèlement celle du linalol, Les essais en cours vont montrer si cette analogie d'odeur se retrouve également dans les dérivés tels que les acétates, butyrates, etc.

Triméthyl-2.2.7-octanediol-1.3.



Ce glycol est obtenu d'une façon identique à celle du glycol précédent. On prépare d'abord l'*alcool isohexylique* (méthyl-2-pentanol-5) soit par la méthode indiquée par Grignard et Tissier (11) en faisant agir le trioxyméthène sur le bromure d'isoamylmagnésium, de préférence en ajoutant un peu de $ZnCl^2$ (12) pour accélérer la dépolymérisation du trioxyméthylène, soit en faisant passer un courant d'aldéhyde formique (obtenue par chauffage du trioxyméthylène) à travers le magnésien (modification Ziegler) (13). Dans ce dernier procédé rapide il faut faire attention que le tube de dégagement de l'aldéhyde formique dans le magnésien s'obstrue fréquemment. Dans les deux cas, on obtient, à côté de l'alcool isohexylique, un produit passant beaucoup plus haut et qui se révèle à l'analyse comme le formal de diisohexyle non signalé jusqu'à présent. (La formation secondaire de formals dans l'action du

(9) La déshydratation partielle, sous l'influence catalytique du brome, est particulièrement recommandable pour la préparation du Δ3-cyclohexénol, comme nous l'avons montré dans un mémoire antérieur. (Voir *Bull. Soc. chim.* (4), 1930, t. 47, p. 463).

(10) Nous avons dû abandonner par la suite cette distillation sous pression réduite de l'alcool en excès, nous apercevant qu'on perd ainsi un carbure à point d'ébullition bas, produit secondaire de la réaction.

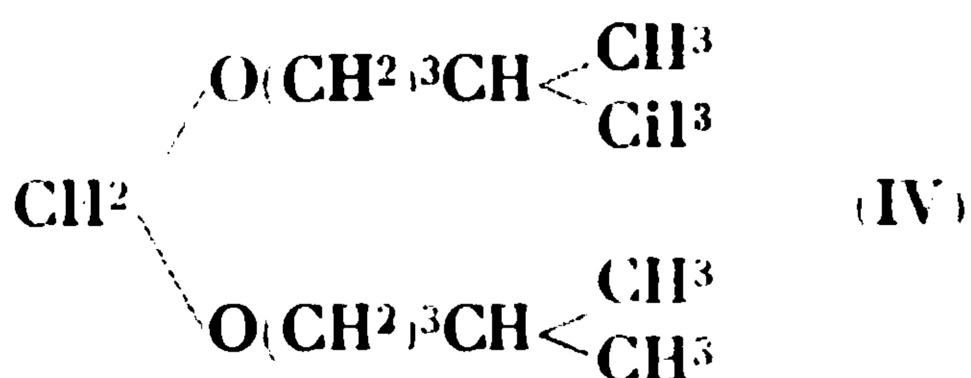
(11) V. Grignard et L. Tissier, *C. R.*, 1902, t. 134, p. 108.

(12) A. Beulens, *Rec. tr. ch. P.-B.*, 1909, t. 28, p. 119.

(13) K. Ziegler, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 737; K. Ziegler et P. Tiemann *D. ch. G.*, 1912, t. 55, p. 3406.

trioxyméthylène sur les magnésiens a été déjà constatée) (14). *Le formal de diisohexyle* (formaldéhyde diisohexylacétal, éther diisohexylique du méthylène glycol) (IV) est un liquide à odeur rance valérianique. Ses constantes sont : $Eb_{13} = 117\text{-}120°$, $n_D^{20} = 1,4216$, $D_{20}^{20} = 0,8342$, R. M. = trouvé 65,80; calculé pour $C^{13}H^{28}O^2$: 65,52.

Analyse — Subst., $0^{gr},2541$ donnent $0^{gr},6701$ CO^2; $0^{gr},2949$ H^2O. — Trouvé : C 0/0, 71,92; H 0/0, 12,99. — Calculé pour $C^{13}H^{28}O^2$; C 0/0, 72,14; H 0/0, 13,05.



Chauffé avec la potasse alcoolique, le formai ne consomme pas de KOH. Son odeur est intéressante à signaler, d'autant plus que les formais sont des corps stables en milieu alcalin. Nous rappelons que l'un de nous a préparé, en collaboration avec P. Schving, des formais odorants parmi lesquels le formai de phényléthyle et de phényle et le formai de phényléthyle et de linalyle se distinguent particulièrement par leur odeur agréable (15).

Pour préparer le *bromure d'isohexyle* (bromo-5-méthyl-2-pentane) le mieux est de recourir au procédé de bromuration de Kamm et Marvel (16) plutôt que de travailler avec du gaz bromhydriqne comme l'indiquent H. Fournier (17) et A. Beulens (18). On chauffe à reflux pendant 5 h. 51 gr d'alcool isohexylique avec 94 cc. de HBr à 48 0/0 et 14 cc. SO^4H^2 concentré. On décante ensuite, on lave avec 8 cc. SO^4H^2 conc., puis à l'eau, on sèche sur du $CaCl^2$ et on distille sur un peu de P^2O^5. R^{ts} 117 gr. à partir de 110 gr. d'alcool isohexylique.

Glycol. — A 2 mol. de bromure d'isohexylmagnésium dans l'éther on ajoute, par petites portions, une solution éthérée de formisobutyraldol et on procède par la suite comme dans le cas du glycol précédent. Les constantes du triméthyl-2.2.7-octanediol-1.3 sont les suivantes : $Eb_{17} = 155\text{-}156°$, $n_D^{24} = 1,4520$. On a constaté également dans ce cas la formation de produits de condensation.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2076$ donuent $0^{gr},5253$ CO^2; $0^{gr},2321$ H^2O. — Trouvé : C 0/0, 69,32; H 0/0, 12,57. — Calculé pour $C^{11}H^{24}O^2$: C 0/0, 70,14 H 0/0, 12,86.

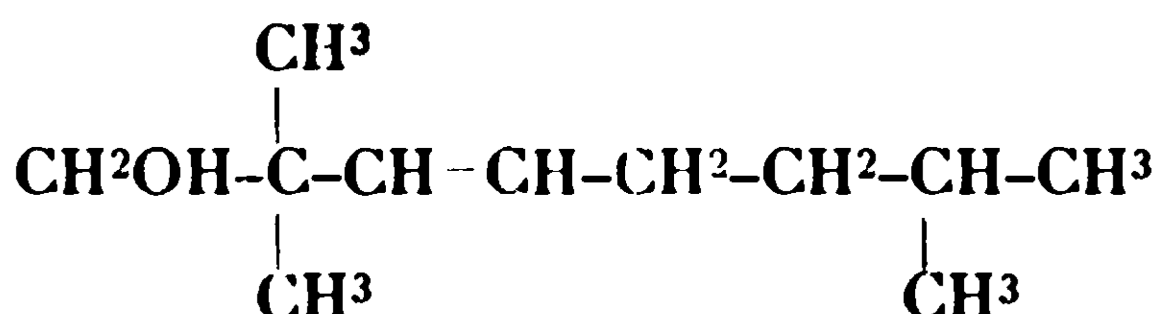
Le glycol qu'on obtient avec un rendement de l'ordre de 40 0/0 est un liquide épais qui se prend en une masse de cristaux blancs, de saveur amère.

Diacétate. — Il se prépare par chauffage avec l'anhydride acétique + acétate de sodium. C'est un liquide $Eb_{18} = 155\text{–}157°$, $n_D^{21,5} = 1,4352$. Indice de saponification $0^{gr},2648$ subst. corresp. à $18^{cc},90$ KOH$n/10$. Calculé pour $C^{15}H^{28}O^4$: $19^{cc},45$.

(14) Ch. Courtot, *Le magnésium en chimie organique*, p. 159.
(15) S. Sabetay et P. Schving, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. **43**, p. 1341.
(16) O. Kamm et C. Marvel, *Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 299.
(17) H. Fournier, *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. **35**, p. 624.
(18) A. Beulens, *Rec. tr. ch. P.-B.*, 1909, t. **28**, p. 119.

Bromacétine. — Se prépare de la façon déjà indiquée par chauffage avec l'acide acétique + HBr gazeux. Après le traitement habituel on distille dans le vide, on sépare une fraction de tête non saturée et on recueille un palier $Eb_{15} = 154\text{-}155°$, $n_D^{20} = 1,4615$ qui correspond à la bromacétine.

Triméthyl-2.2.7-octène-3-ol-1.



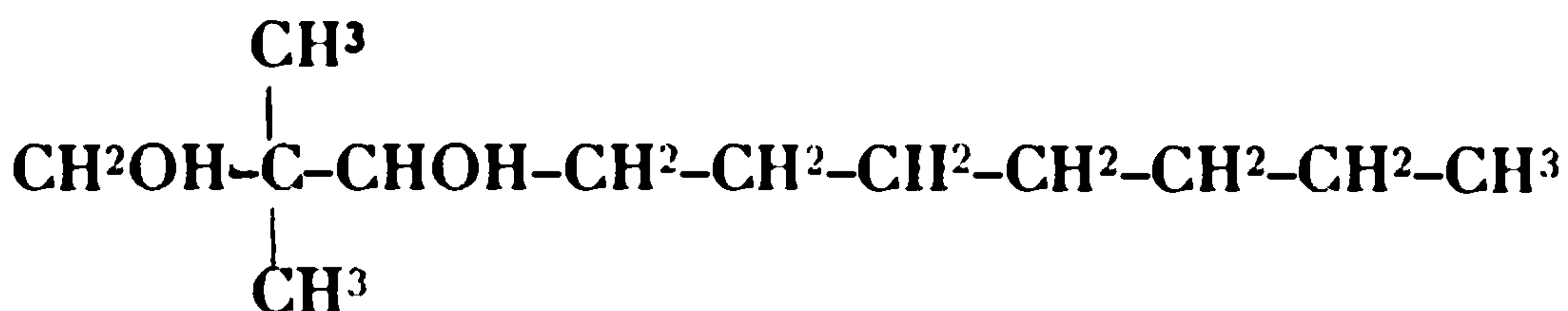
La débromuration et saponification de la bromacétine s'effectuent au moyen de la potasse alcoolique. Après chauffage de 40 min. on verse dans l'eau, on extrait à l'éther, etc. Par distillation dans le vide on sépare deux fractions : *a*) une fraction hydrocarburique, *b*) une fraction alcoolique. La fraction hydrocarburique, redistillée sur du sodium, passe sous 756 mm. à 161-163°, $n_D^{19} = 1,4290$. Elle fixe le brome et possède une odeur faiblement citronnée.

Analyse. — Subst, $0^{gr},2230$ donnent $0^{gr},7006$ CO^2; $0^{gr},2878$ H^2O. — Trouvé : C 0/0, 85,69; H 0/0 14,14. — Calculé pour $C^{11}H^{22}$ (une double liaison) : C 0/0, 85,72; H 0/0 14,28; pour $C^{11}H^{20}$ (deux doubles liaisons) : C 0/0 86,84; H 0/0, 13,16. Indice de brome (Rupp et Brachmann) (19), $0^{gr},2388$ corresp. à $30^{cc},90$ de thiosulfate $n/10$. — Calculé pour $C^{11}H^{22}$: 30,97.

Nous n'avons pas encore élucidé le mécanisme de la formation de ce carbure.

La deuxième fraction obtenue par débromuration de la bromacétine est purifiée par distillation dans le vide. Ses constantes sont : $Eb_{17} = 102\text{-}103°$, $n_D^{20} = 1,4490$. Le triméthyl-2.2.7-octène-3-ol-1 est un liquide de saveur amère fixant le brome et réagissant avec l'iodure de méthylmagnésium. Son odeur est agréable mais beaucoup plus faible que celle de l'homologue inférieur en C^{10}.

Diméthyl-2.2-décanediol-1.3.



Ce glycol se prépare par action d'une molécule de formisobutyraldol sur 2,25 mol. de magnésien du bromure *n*-heptyle qu'on prépare d'après le procédé Kamm et Marvel à partir de l'alcool œnanthylique. Le rendement est d'environ 44 0/0. Les constantes du glycol sont $Eb_{22} = 175\text{-}177°$, $n_D^{20} = 1,4545$. C'est un liquide épais, de saveur amère. Nous n'avons pas pu l'obtenir à l'état cristallisé.

Le *diacétate* bout sous 17 mm. à 177-178°, $n_D^{21} = 1,4380$. Indice de

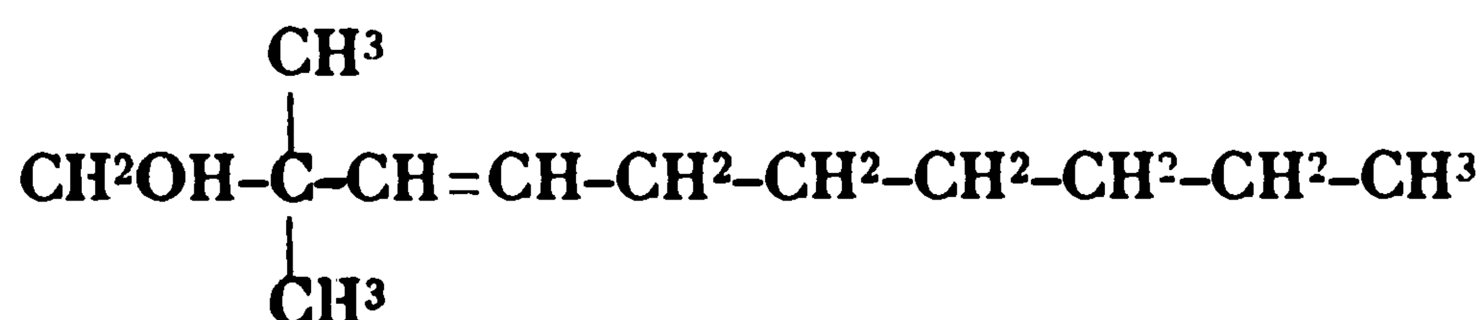
(19) Rupp et Brachmann, *Chem. Centralblatt*, t. 68, p. 155.

saponification = 0gr,2366 subst. corresp. à 16cc,35 KOH$n/10$. Calculé pour $C^{16}H^{30}O^{4}$: 16cc,53.

La *bromacétine* bout sous 14 mm. à 166,5-169°, $n_D^{22.5} = 1,4628$.

Analyse (potasse benzylique). — Subst., 0gr,3700, corresp. à 12cc,03 $NO^3Agn/0$. — Calculé pour $C^{14}H^{27}O^2Br$: 12cc,05.

Diméthyl-2.2-décène-3-ol-1.



La débromuration et la saponification à chaud de la bromacétine au moyen de la potasse alcoolique conduit également à deux corps : un carbure et un alcool. Le carbure bout sous 21 mm. à 91°, son indice est $n_D^{24} = 1,4311$. L'indice de brome (méthode Rupp et Brachmann) correspond à une double liaison c'est-à-dire à la formule $C^{12}H^{24}$. *Le diméthyl-2.2-décène-3-ol-1* passe sous 18 mm. à 120-122° et possède l'indice $n_D^{24} = 1,4480$. Il fixe le brome et réagit avec l'iodure de méthylmagnésium. Son odeur est faible.

L'étude de la constitution des alcools (20) et des carbures obtenus est poursuivie, de même la préparation d'autres alcools à odeur linalolique à partir de l'aldol mixte de l'aldéhyde méthyléthylacétique et du formol.

(Laboratoire de recherches de la parfumerie Houbigant, Neuilly-sur-Seine.)

N° 94. — Synthèses d'un isomère et d'un homologue de l'éphédrine ; par E. FOURNEAU, Mlle E. BENOIT et M. R. FIRMENICH.

(5.6.1930.)

Nous rappelons que l'éphédrine est un alcaloïde naturel provenant de l'Ephedra. C'est un amino-alcool possédant la formule $C^6H^5.CHOH.CH(NHCH^3).CH^3$; son pouvoir rotatoire est gauche. Cet alcaloïde a été préparé synthétiquement (1) et se trouve dans le commerce sous le nom de Sanédrine.

Il se transpose par chauffage avec l'acide chlorhydrique en donnant un isomère stéréochimique qui est la pseudo-éphédrine (2); cette dernière existe, du reste, dans l'Ephedra.

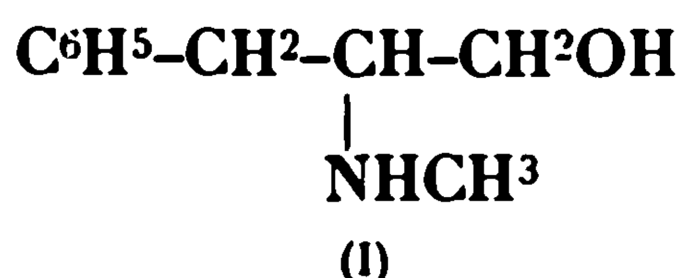
En dehors des isomères stéréochimiques ou optiques, l'éphédrine en a plusieurs autres dont quelques-uns ont déjà été préparés synthétiquement (*loc. cit.*). Mais les isomères de l'éphédrine

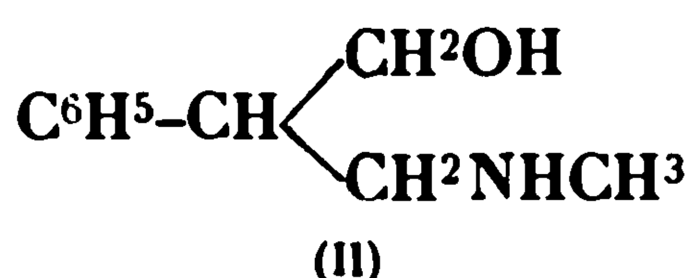
(20) Il est en effet possible que la débromuration soit suivie d'une transposition, fait déjà observé dans d'autres cas par divers auteurs.

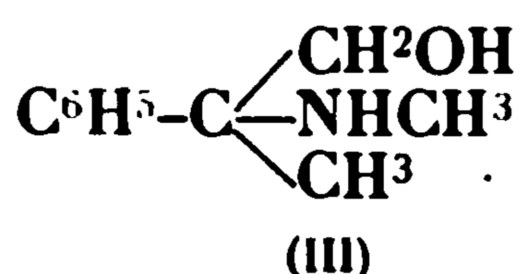
(1) Spath et Gaehring. *Monats*, 1920, t. 41, p. 319. — Nagai et Kanao, *Annales*, 1929, t. 470, p. 157.

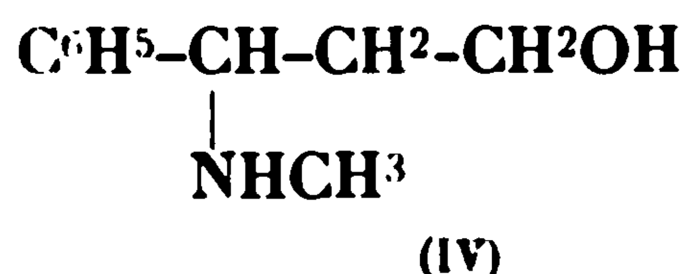
(2) H. Emde, *Arch. d. Pharm.*, 1911, t. 249, p. 369. — F. Schmidt, *Arch. d. Pharm.*, 1909, t. 247, p. 148. — H. Emde, *Helv. Acta*, 1929, t. 12, p. 365.

possédant une fonction alcoolique primaire ne sont pas encore connus. Ils sont au nombre de quatre :







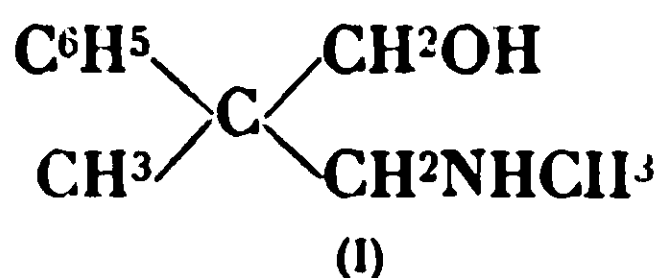


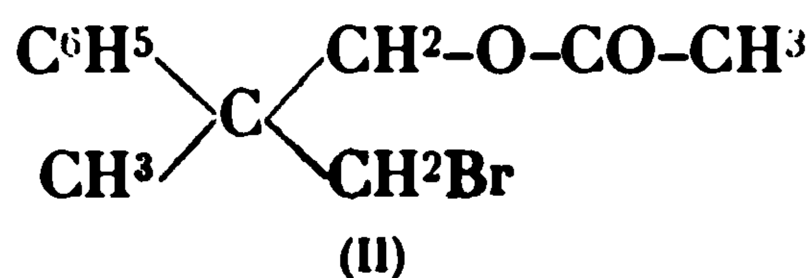
Les plus intéressants — si l'on admet toutefois que seuls, les dérivés possédant la fonction aminée dans la position 2 par rapport au noyau, ont une action physiologique se rapprochant de celle de l'adrénaline et de l'éphédrine naturelle — sont les corps I et II.

Le dérivé diméthylaminé et la choline correspondants à la formule I ont déjà été préparés par Mme de Lestrange et Mlle Lévy (3). Aucune des autres éphédrines (méthylaminophénylpropanols) ne sont connues, pas plus d'ailleurs que leurs dérivés diméthylaminés.

Nous avons surtout porté nos efforts sur la préparation de la substance de formule II parce qu'un travail de Prins nous avait fait espérer que l'obtention du glycol $C^6H^5.CH.(CH^2OH)^2$, et, par suite, celle des halohydrines et des aminoalcools correspondants, serait relativement aisée. Or, il se trouve que ce n'est pas le glycol $C^6H^5.CH.(CH^2OH)^2$ que l'on obtient par fixation du formol sur le styrolène, mais le glycol $C^6H^5.CHOH.CH^2.CH^2OH$, et, en définitive, l'éphédrine que nous avons préparée, possède la formule IV. Les autres essais pour obtenir l'éphédrine II sont restés infructueux.

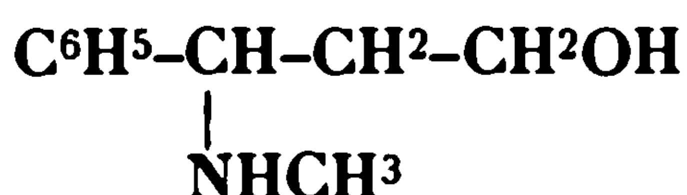
Si une série de résultats négatifs nous a fait renoncer à l'obtention de cette éphédrine, nous avons pourtant été plus heureux dans la préparation de son homologue supérieur, le phényl-2-méthyl-2-méthylamino-3-propanol-1 (I) :





Nous l'avons obtenu par action de la monométhylamine sur l'éther acétique du phényl-2-méthyl-2-bromo-3-propanol-1 (II) décrit dans le mémoire précédent (Fourneau, Benoit, Firmenich).

Préparation du phényl-1-méthylamino-1-propanol-3.



Les réactions qui permettent d'y parvenir sont les suivantes :

(3) Mme de Lestrange et Mlle Lévy, *Bull. des Sciences pharmacologiques*, 1929, t. 36, p. 353.

1. Condensation du formol avec le styrolène. On obtient le phényi-l-propanediol-1.3.

2. La chloruration de ce dernier ou de son diacétate donne le phényl-l-chloro-l-propanol-3, ou son acétate.

3. On fait agir la momométhylamine sur la chlorhydrine et l'on obtient ainsi l'aminoalcool cherché.

Préparation du phényl-1-propanediol-1.3.



C^6H^5-CHOH-CH^2-CH^2OH

A)	Trioxyméthylène	160 gr.
	Acide acétique cristallisable	1060
	Acide sulfurique concentré	154
B)	Styrolène (fraîchement distillé sur l'hydroquinone $Eb_{10} = 50$–53°)	500 gr.

On chauffe A au bain-marie bouillant jusqu'à ce que le mélange soit clair. On abaisse la température jusqu'à 25° et l'on verse B goutte à goutte, en agitant et en refroidissant pour maintenir la température à 25°. On agite alors encore durant 5 heures, puis on laisse reposer pendant la nuit. On additionne du même volume d'eau et on extrait à l'éther. Sécher la solution éthérée sur du sulfate de sodium, filtrer, chasser l'éther. Puis distiller le résidu daus le vide.

Sous 15 mm. il passe entre 30 et 40° uniquement de l'acide acétique, puis la température monte jusqu'à 120°; de 120 à 140° (132°) il passe 234 grammes d'une huile blanche que Prins a reconnu être un éther méthylénique. De 140 à 160° (150-155°) passent 512 grammes du diacétate du glycol, soit 47,8 0/0 de la théorie.

On traite alors ce diacétate par 300 grammes de potasse caustique en solution alcoolique à 15 0/0, en chauffant à reflux pendant 7 heures. On chasse l'alcool, on ajoute un peu d'eau (le glycol est assez soluble) et l'on extrait à l'éther. Sécher sur du sulfate de soude, chasser l'éther. On distille le résidu : le glycol passe à 175-185° sous 18 mm. C'est une huile blanche visqueuse. Rendement : 260 grammes, soit 74,5 0/0 de la théorie. Cette huile, après quelque temps de repos, se prend en masse cristalline, soit spontanément, soit en amorçant. Son point de fusion est alors de 45° (4). Nous n'avons guère remarqué de décomposition en eau et en alcool cinnamique (5) mais le glycol distillé fixe toujours un peu de brome.

Nous avons fait de nombreux essais pour essayer de diminuer la formation de l'éther méthylénique, en variant les conditions de la réaction. Nous sommes arrivés à la conclusion que la température de 25-30° est la plus favorable. Au-dessous de cette température, on constate une augmentation du pourcentage en éther méthylénique; au-dessus les quantités de styrolène condensé sont plus considérables.

(4) Ni PRINS, ni RUPE, ne paraissen avoir obtenu ce glycol à l'état cristallin. Ils le décrivent comme une huile très visqueuse.

(5) RUPE, *Helv. Act.*, 1922, t. 4, p. 483.

Nous avons aussi repris les essais de Prins sur la saponification de l'éther méthylénique, mais sans résultat, soit en milieu alcalin, soit en milieu acide.

Préparation du dérivé dibenzoylé (6).

C^6H^5-CH-(O-CO-C^6H^5)-CH^2-CH^2(O-CO-C^6H^5)

C^6H^5-CHOH-CH^2-CH^2OH H.M. 152........	5	gr.
Pyridine anhydre........................	8	
Chlorure de benzoyle....................	10	

On dissout le glycol dans la pyridine et l'on ajoute lentement le chlorure de benzoyle en refroidissant. On chauffe 2 heures au bain-marie; on ajoute alors de l'eau et on extrait à l'éther. On lave soigneusement à l'acide chlorhydrique et à la soude diluée. Sécher, chasser l'éther. Le résidu est une huile bleuâtre, très visqueuse. On la reprend dans l'éther de pétrole d'où elle cristallise en bâtonnets blancs. F. 51°. Rendement : 10gr,7.

Le point de fusion est identique à celui du dérivé dibenzoylé de Rupe. Nous avons là une preuve à l'appui de la constitution linéaire du glycol.

Si l'on benzoyle plus profondément par la même méthode, l'éther monobenzoïque du phényl-1-propanediol-1.3 :


C^6H^5-CHOH-CH^2-CH^2-O-CO-C^6H^5

obtenu par E. Fourneau et Mme Ramart (7) à partir de la chlorhydrine :


C^6H^5-CHOH-CH^2-CH^2Cl

par l'action du benzoate de soude, on obtient le dérivé dibenzoylé identique : F. 51°. Point de fusion mélangé = 51°. Forme cristalline identique au microscope.

Préparation du phényl-1-chloro-1-propanol-3.


C^6H^5-CHCl-CH^2-CH^2OH

Plusieurs essais au cours desquels nous avons chauffé le glycol avec de l'acide chlorhydrique gazeux en tube scellés à 100° et au-dessus, n'ont donné que du chlorure de cinnamyle que nous avons identifié par son dérivé dibromé (F. 96°), et son point d'ébullition de 122° sous 20 mm.; c'est. du reste, ce qui nous a fait prévoir que le glycol de Prins n'avait pas la constitution que celui-ci supposait, mais bien celle que nous avons établie.

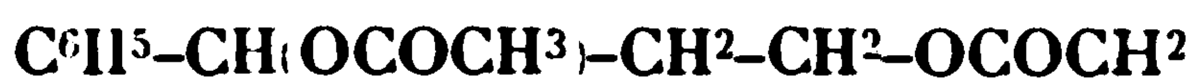
Après des tâtonnements, nous sommes arrivés à adopter les conditions suivantes pour la préparation de cette chlorhydrine sans pouvoir cependant jamais obtenir un produit absolument pur :

C^6H^5-CHOH-CH^2-CH^2OH P.M. 152........	68	gr.
HCl gazeux P. M. 36,5....................	17	

(6) Rupe, *Helv. Act.*, 1922, t. 4, p. 483.
(7) E. Fourneau et Mme Ramart, *Bull.* (4), 1920, t. 27, p. 550.

On conduit l'acide chlorhydrique directement dans le glycol jusqu'à ce que l'on constate l'augmentation de poids voulue. On abandonne alors ce mélange en flacon bouché, pendant 48 heures, à 31°. Après cette période on extrait à l'éther. On lave l'extrait éthéré au carbonate de soude, puis on sèche sur du sulfate de soude. On chasse l'éther. On soumet le résidu à la distillation : la majeure partie passe de 130 à 180°, sous 19 mm., sans que l'on puisse noter un point d'ébullition fixe. Ce distillat fixe toujours une certaine quantité de brome. Divers dosages du chlore ont donné des résultats inexacts. D'autre part, ayant remarqué une notable décomposition pendant la distillation, nous avons préféré utiliser le produit brut pour la préparation des bases.

Nous avons aussi préparé l'éther acétique de cette chlorhydrine en utilisant directement le diacétate :



$$C^6H^5\text{-}CH(OCOCH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OCOCH^2$$

comme matière première.

Préparation de l'éther acétique du phényl-1-chloro-1-propanol-3.



$$C^6H^5\text{-}CH\text{-}(OCOCH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OCOCH^3$$

C^6H^5-CH-($OCOCH^3$)-CH^2-CH^2-$OCOCH^3$ P.M. 236...	29gr,1
HCl gazeux	5gr,5

On opère exactement de la même façon que dans l'essai précédent. Il est cependant nécessaire de chauffer à 100°, pendant 14 heures. On remarque qu'en ouvrant le tube, toute odeur d'acide chlorhydrique a disparu. La distillation nous donne un produit qui distille entre 155° et 172° sous 22 mm. Cette portion est distillée de nouveau en 2 fractions : la première (Eb_{17} = 145-155°) contient 11,4 0/0 de chlore ; la deuxième (Eb_{17} = 155-162°) en contient 11,2 0/0. Elles sont donc à peu près identiques, tandis que l'acétate de la chlorhydrine en exigera 16,7 0/0. Rendement : 21 grammes

Nous avons aussi utilisé cet éther acétique pour la préparation des bases.

Il y avait deux constitutions possibles pour cette chlorhydrine :



(I) C^6H^5-CHCl-CH^2-CH^2OH (II) C^6H^5-CHOH-CH^2-CH^2Cl

L'isomère II, préparé par E. Fourneau et Mme Ramart-Lucas, est un corps absolument stable et facilement distillable. Il était donc peu probable que notre chlorhydrine lui soit identique. D'autre part, les constantes physiques (voir tableau suivant) bien distinctes des bases et de leurs dérivés, obtenues de ces deux isomères, ainsi que les preuves que nous apportons dans l'introduction du mémoire précédent nous autorisent à attribuer à notre chlorhydrine la constitution I.

Le tableau suivant donne les points de fusion des bases et de leurs dérivés provenant de la chlorhydrine de E. Fourneau et de Mme Ramart d'une part, de celles provenant de notre chlorhydrine d'autre part.

TABLEAU.

Chlorhydrine I	F
C^6H^5-CH($NHCH^3$)-CH^2-CH^2OH	59-60°
Chlorhydrate	95-96
C^6H^5-CH[$N(CH^3)^2$]-CH^2-CH^2OH	liq.
Chlorhydrate	182°
Iodométhylate	158
Benzoylé	146

Chlorhydrine II	F
C^6H^5-CHOH-CH^2-CH^2-$NHCH^3$	70°
Chlorhydrate	130
C^6H^5-CHOH-CH^2-$CH^2N(CH^3)^2$	55
Chlorhydrate	128
Iodométhylate	118
Benzoylé	167

Préparation du phényl-1-méthylamino-1-propanol-3.


C^6H^5-CH-($NHCH^3$)-CH^2-CH^2OH

C^6H^5-CHCl-CH^2-CH^2OH P.M. 170,5	60	gr.
Solution benzénique de monométhylamine à 13 0/0	230	cc.
(Ou solution aqueuse de monométhylamine à 31 0/0).	110	cc.

On chauffe le mélange en tube scellé pendant 24 heures à 125°. On filtre la solution benzénique des cristaux de chlorhydrate de monométhylamine qui se sont formés durant la réaction. On traite alors le filtrat par de l'acide chlorhydrique dilué en refroidissant. L'extrait aqueux est lavé au benzène, puis additionné de soude, en refroidissant, pour libérer la base que l'on extrait à l'éther. Sécher sur du sulfate de soude, chasser l'éther. On soumet le résidu à la distillation : la base passe à 160-165° sous 21 mm. Elle cristallise par refroidissement, et, recristallisée dans son poids d'éther de pétrole, elle fond à 59-60° (bâtonnets incolores). Rendement : 10gr,5.

Dosage acidimétrique. — Subst., 0gr,0532 ; HCl$n/10$, $C^{10}H^{15}ON$.cc. : Calculé : 3,21. — Trouvé : 3.21.

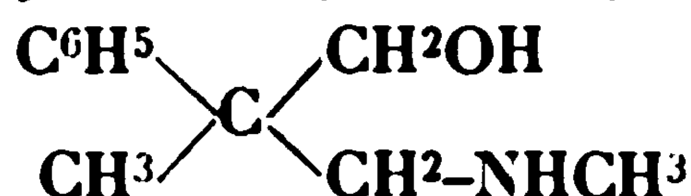
On obtient le chlorhydrate par la méthode habituelle. Il est nécessaire de le reprendre plusieurs fois par l'acétone anhydre ou par l'alcool absolu, pour le faire cristalliser. C'est une poudre blanche, très hygroscopique. F. 95-96.

Dosage du chlore. — Subst,, 0gr,2276 ; $AgNO^3 n/10$, 11cc,2 ; Cl 0/0, $C^{10}H^{16}ONCl$: Calculé : 17,6. — Trouvé : 17,5.

Cette base est donc un isomère de l'éphédrine et l'étude physiologique de son chlorhydrate a un intérêt particulier.

SYNTHÈSE D'UN HOMOLOGUE DE L'ÉPHÉDRINE.

Préparation du phényl-2-méthyl-2-méthylamino-3-propanol-1.



Les préparations du phényl-2, méthyl-2, propanediol-1.3, et celle de l'éther acétique de sa bromhydrine ont été décrites dans le mémoire précédent. Voici dans quelles conditions nous avons obtenu la base :

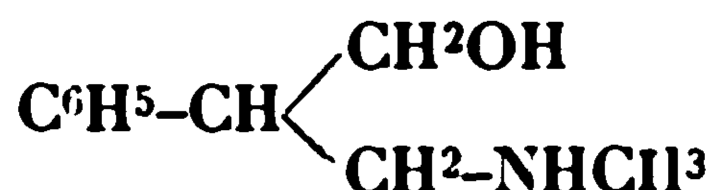
Solution benzénique de monométhylamine à 13 0/0. .	23 gr.
$(C^5H^5)-(CH^3)-C-(CH^2Br)-(CH^2-COCH^3)$ P.M. 229......	80 cc.

On chauffe en tubes scellés à 150° pendant 24 heures. On essore le bromhydrate de monométhylamine et l'on isole la base de la façon habituelle. Elle distille à 142-148° sous 12 mm. Rendement : 8 grammes, soit 45 0/0 de la théorie.

Dosage acidimétrique. — Subst., 0gr,2164; HCl $n/10$, $C^{12}H^{17}ON$.cc. : Calculé : 12,1. — Trouvé : 12,1.

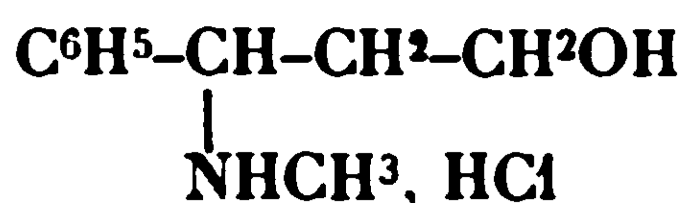
On obtient le chlorhydrate par la méthode habituelle. Recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, il fond à 119°.

Cette base est donc l'homologue de l'isomère de l'éphédrine :



que l'on ne connaît pas encore.

ESSAIS PHARMACOLOGIQUES (8).



Ce produit n'a aucune action sympathomimétique :



Ce produit agit sur la pression artérielle du chien en donnant de l'hypertension durable (4 centimètres) à la dose de 2 milligrammes par kilogramme.

L'expérience a été faite sur un chien de 5,500 kgr. qui avait reçu de l'atropine (paralysie du pneumogastrique) et qui répondait bien à l'injection de 0,05 mgr. d'adrénaline (peu sensible). A la dose de 5 milligrammes par kilogramme, l'hypertension est très faible. Ce produit agit certainement sur les fibres musculaires, donc sur le myocarde et paraît être, à ce point de vue, plus tonique que l'éphédrine.

(8) Essais effectués par Mlle J. LÉVY, Chef du Laboratoire de M. le Professeur Tiffeneau, à la Faculté de Médecine de Paris.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique. Institut Pasteur, Paris.)

N° 95. — Isomérie cis trans et empêchement stérique. XII. Etude des o-butylcyclohexanols; par MM. G. VAVON et A. GUÉDON.

(16.6.1930.)

Le présent mémoire contient l'étude des o-butylcyclohexanols *cis* et *trans* et de leurs éthers, étude faite surtout au point de vue de la comparaison des vitesses de réaction dans les 2 séries (1).

Nous avons préparé les o-butylcyclohexanols en hydrogénant l'o-butylcyclohexanone, par le noir de platine en milieu acétochlorhydrique pour obtenir le *cis*, par le sodium et l'alcool pour obtenir le *trans*.

L'o-butylcyclohexanone a été préparée par différentes voies : 1° Hydrogénation catalytique de l'*o*-butylphénol et oxydation chromique de l'alcool ainsi formé; 2° condensation du butanal avec la cyclohexanone et hydrogénation catalytique de la butylidène-acétone; 3° action du magnésien du bromure de butyle sur l'*c*-chlorocyclohexanone.

Ici, comme dans le cas de l'o-éthylcyclohexanone précédemment étudié (2), l'on obtient toujours la même butylcyclohexanone, quelle que soit la préparation employée.

Nous donnerons successivement la préparation :

a) De l'o-butylphénol;

b) De l'o-butylcyclohexanone par le butylphénol;

c) De l'o-butylcyclohexanone par la butylidène-cyclohexanone;

d) De l'o-butylcyclohexanone par la chlorocyclohexanone;

e) Du butylcyclohexanol *cis* et de ses éthers;

f) Du butylcyclohexanol *trans* et de ses éthers;

g) Les vitesses d'éthérilication et de saponification dans les deux séries.

A. — o-BUTYLPHÉNOL.

Ce phénol a été préparé par la suite de réactions : butylbenzène —> dérivé nitré —> amine —> phénol. Le butylbenzène a lui-même été obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le magnésien du bromure de propyle, déshydratation du propylphénylcarbinol et hydrogénation du carbure éthylénique.

Nous ne décrirons pas ces dernières réactions qui sont connues; disons simplement que le procédé de déshydratation qui nous a donné les meilleurs résultats a été l'emploi du bisulfate de potasse : 80 gr. de propylphénylcarbinol distillés à la pression ordinaire en présence de 45 gr. de SO^4KH ont donné, dans les différents essais, de 60 à 65 gr. de carbure éthylénique soit un rendement de 85 à 92 0/0.

L'hydrogénation du carbure éthylénique par le noir de platine se fait sans difficulté, bien que l'on constate un léger empoisonnement du platine.

(1) Cette étude a été exposée à la Société chimique, section de Nancy, dans la séance du 27 avril 1929. Pour plus de détails voir la thèse d'Université de M. GUÉDON, Nancy, 1930.

(2) G. VAVON et V. M. MITCHOVITCH. *Bull.* (4), 1929, t. 45, p. 961.

o-Nitrobutylbenzène. — Ce corps a déjà été préparé par Reilly et Hickinbottom (3) à partir du 4-amino-2-nitrobutylbenzène et par Read et Mullin (4) qui ont nitré le butylbenzène. Cea derniers auteurs, qui ont employé le mélange sulfonitrique, ne donnent pas les proportions des isomères ortho et para formés ; par contre ils indiquent que la nitration effectuée par l'acide nitrique fumant en solution dans l'acide acétique donne un rendement de 70 0/0 en dérivé para et de très faibles quantités de dérivé ortho. Lorsque nous avons fait ce travail les résultats de Read et Mullin n'étaient pas encore publiés (5) et nous nous sommes adressés pour faire la nitration au mélange acide nitrique-anhydride acétique, mélange qui est connu pour favoriser la formation de dérivé ortho (6).

Après une série d'essais faits avec un mélange nitrant de poids et de composition variables nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

A 68 gr. de butylbenzène, on ajoute goutte à goutte, en agitant et maintenant au voisinage de 0°, un mélange de 100 gr. d'anhydride acétique et de 65 gr. d'acide nitrique $d = 1,49$. L'introduction du mélange dure environ 1 heure. La solution abandonnée jusqu'au lendemain à la température ordinaire est ensuite chauffée au B.-M. à l'ébullition pendant 3 heures. On traite par l'eau glacée, extrait à l'éther, lave à la soude diluée, sèche sur $CaCl^2$ et rectifie sous vide.

Par une série de rectifications on isole deux fractions $Eb_{10} = 124$-127° et $Eb_{10} = 132$-136° correspondant à l'ortho et au para nitrobutylbenzène. Le rendement est de 85 0/0 en dérivé mononitré qui contient environ 3 parties d'ortho pour 5 de para.

o-Butylaniline. — Ce corps a déjà été préparé par Reilly et Hickinbottom, puis par Read et Mullin (*loc. cit.*); nous l'avons obtenu par hydrogénation du dérivé nitré par le noir de platine.

L'hydrogénation est rapide : ainsi 36 gr. de dérivé nitré dissous dans 72 gr. d'acide acétique ont fixé, en présence de 2 gr. de noir de platine 15 litres d'hydrogène en 3 h. 1/2.

190 gr. de dérivé nitré ont donné 137 gr. d'amine passant à 124-126° sous 15 mm. soit un rendement de 86 0/0.

L'amine a été purifiée par l'intermédiaire de son dérivé acétylé F. 100°.

o-Butylphénol. — Par diazotation de la butylaniline et décomposition du diazoïque en présence de SO^4H^2, on obtient avec un rendement de 45 0/0 l'*o*-butylphénol déjà décrit par Read et Mullin (4).

L'o-butylphénol présente les constantes suivantes :

$$E_{13} + 115\text{-}118^\circ \qquad d_4^{18} = 0,987 \qquad n_D^{18} = 1,522$$

(3) REILLY et HICKINBOTTOM, *Chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 103.
(4) READ et MULLIN, *Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 1763.
(5) Une étude de l'*o*-butylphénol, au point de vue de son extractibilité par l'éther à partir de ses solutions alcalines a été publié par l'un de nous en collaboration avec M. Zaharia, aux *Annales des Combustibles liquides* en juillet 1928, p. 541.
(6) WITT, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 3901.

Le p-nitrobenzoate, purifié par cristallisation dans la ligroïne, fond à 38-39°.

Le dinitrobenzoate purifié de même fond à 81-82°.

Le coefficient d'extractibilité de l'*o*-butylphénol par l'éther à partir de sa solution alcaline est de 80 0/0 (extrait par l'éther en agitant la solution normale de phénate de soude avec un volume double d'éther à 15°) (5).

B. — o-BUTYLCYCLOHEXANONE.

L'*o*-butylphénol, hydrogéné par le noir de platine en milieu acétique, donne du butylcyclohexane et du butylcyclohexanol; ce dernier est obtenu avec rendement d'environ 60 0/0. Par oxydation chromique il conduit à l'*o*-butylcyclohexanone qui, régénérée de sa semicarbazone, a les constantes suivantes :

$$E_{10} = 90\text{–}91° \qquad d_4^{1} = 0,914 \qquad n_D^{1} = 1,4603$$

Analyse. — Subst., 0gr,1031; CO^2, 0gr,2942; H^2O, 0gr,1079. — Trouvé : C 0/0, 77,82; H 0/0, 11,63. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O$: C 0/0, 77,92; H 0/0, 11,69.

Semicarbazone. — La semicarbazone se prépare sans difficulté; après cristallisation dans l'alcool aqueux, puis dans le mélange benzène-ligroïne, elle fond à 143-144°.

Par hydrogénation au noir de platine dans l'alcool aqueux contenant de l'acide chlorhydrique, elle fixe 2 H en donnant la semicarbazide $C^4H^9\text{–}C^6H^{10}\text{–}NH\text{–}NH\text{–}CO\text{–}NH^2$ qui fond à 96-97°. L'oxime de l'*o*-butylcyclohexanone fond à 43-44°.

C. — CONDENSATION DU BUTANAL ET DE LA CYCLOHEXANONE.

Garland et Reid (7) ont fait des essais pour condenser les aldéhydes propylique, butylique, heptylique avec la cyclohexanone. D'après ces auteurs, il se produit dans tous les cas une vive réaction, mais l'aldéhyde se condense sur elle-même tandis que la cétone reste inaltérée.

En faisant la réaction en présence de soude à 5 0/0 par la technique que MM. Grignard et Dubien (8) ont employée dans le cas de l'acétone et du butanal, nous avons réalisé la condensation cherchée, mais nous n'avons pas isolé le cétol à l'état de pureté par suite d'une déshydratation partielle lors de la distillation sous vide.

La fraction ayant passé entre 130° et 145° sous 15 mm. a été déshydratée par distillation, en présence de 2 0/0 d'acide oxalique, sous un vide d'environ 30 à 40 mm.

La rectification des produits formés donne une tête abondante passant au-dessous de 100° sous 20 mm.; celle-ci, traitée par le chlorhydrate de semicarbazide, laisse déposer un solide fondant à 166° qui n'est autre que la semicarbazone de la cyclohexanone. Il

(7) GARLAND et REID, *Am. chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2333.
(8) GRIGNARD et DUBIEN, *Ann. chim.*, 1924, t. 2, p. 288.

semble donc qu'il y ait régression du cétol aux constituants, cétone et aldéhyde, pendant la déshydratation.

La partie principale 105-120° sous 20 mm. a été soumise directement à l'hydrogénation par le noir de platine.

La cétone saturée, ainsi obtenue avec un rendement d'environ 20 0/0 à partir de la cyclohexanone et du butanal, présente après purification les mêmes constantes physiques que l'acétone préparée à partir du phénol.

Sa semicarbazone fond à 143-144°, sa semicarbazide à 96-97° et ces corps mélangés aux dérivés correspondants précédemment obtenus ne changent pas de point de fusion.

La butylcyclohexanone préparée par hydrogénation de la butylidène-cyclohexanone est donc identique à celle que l'on obtient à partir du butylphénol.

D. — Action de l'*o*-chlorocyclohexanone sur le magnésien du bromure de butyle.

On sait que dans la condensation de la chlorocyclohexanone avec le magnésien de bromure d'éthyle il y a rupture de cycle en C^6 avec régression au cycle en C^5; le produit de la réaction est un mélange d'*o*-éthylcyclohexanone et d'éthylcyclopentylcétone (2).

Le bromure et le chlorure de butyle se comportent comme le bromure d'éthyle.

L'introduction de la chlorocyclohexanone dans le magnésien du bromure de butyle donne lieu à une vive réaction qui s'effectue avec dégagement de butane. L'introduction de la cétone étant terminée, on chasse l'éther au B.-M. A la fin de la distillation, la masse devient visqueuse et se boursoufle. On maintient au B.-M. bouillant pendant 2 heures.

Après hydrolyse et distillation de l'éther, on rectifie le produit sous vide et l'on recueille la fraction 95-115° sous 15 mm.

Cette fraction brunit rapidement à la lumière, elle contient du chlore en quantité variable suivant la proportion de chlorocyclohexanone introduite dans le magnésien : si l'on emploie 1 molécule de cétone pour 1 molécule de magnésien ($1^{mol},2$ de bromure de butyle) la quantité de dérivés chlorés, exprimés en chlorocyclohexanone est de 27 à 30 0/0; si l'on emploie 1 molécule de cétone pour $1^{mol},5$ de magnésien la proportion de dérivés chlorés tombe à 4 ou 5 0/0.

Dans ce dernier cas après 2 ou 3 rectifications, on obtient un produit qui distille à 92-96° sous 9 à 10 mm. et ne contient plus de chlore. Le rendement varie de 30 à 36 0/0.

Ce produit, par oximation, se révèle comme non homogène. Traité par le chlorhydrate de semicarbazide eu quantité insuffisante (70 0/0), il donne facilement la semicarbazone F. 143-144° identique à celle qui provient de la butylcyclohexanone, préparée par l'un des procédés précédents.

La cétone résiduelle, chauffée au B.-M. avec un excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, donne avec diffi-

culté une semicarbazone F. 122° qui, par hydrogénation au noir de platine, se transforme en semicarbazide F. 68°.

Cette seconde cétone régénérée de sa semicarbazone présente les constantes suivantes :

$$E_{25} = 104\text{-}106° \qquad d_4^{23} = 0,893 \qquad n_D^{23} = 1,4479$$

Analyse. — Subst., $0^{gr},1156$; CO^2, $0^{gr},3298$; H^2O, 0,1191. — Trouvé : C 0/0, 77,81 ; H 0/0, 11,45. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O$: C 0/0, 77,92; H 0/0, 11,69.

Cette seconde cétone est la butylcyclopentylcétone C^4H^9-CO-⟨cyclopentyle⟩ ce que nous avons vérifié par une synthèse directe.

Synthèse de la butylcyclopentylcétone.
(cette partie du travail a été faite en collaboration avec M. M. Barbier).

Nous avons condensé l'aldéhyde cyclopentanique avec le magnésien du chlorure de butyle, puis oxydé l'alcool secondaire ainsi formé.

L'aldéhyde cyclopentanique a été préparée par l'un des procédés récemment indiqués par M. Bedos (9) : on fait agir le chlorocyclohexanol sur C^2H^5MgBr, puis on ajoute de l'éthérate de bromure de magnésium, on chasse l'éther à sec au B.-M.; la masse se boursoufle. Après décomposition de l'eau, on trouve de l'aldéhyde cyclopentanique formé par suite d'une régression de cycle analogue à celle que l'on observe dans l'action des magnésiens sur la chlorocyclohexanone.

Cette aldéhyde, réagissant sur la quantité correspondante de magnésien du chlorure de butyle donne, avec un rendement d'environ 60 0/0, un alcool dont les constantes physiques sont les suivantes :

$$E_{16} = 110° \qquad d_4^{13} = 0,902 \qquad n_D^{13} = 1,4628$$

Oxydé par le mélange chromique, ce butylcyclopentylcarbinol donne la cétone correspondante qui, par action du chlorhydrate de semicarbazide, conduit à une semicarbazone fondant à 122°, identique à celle qui avait été préparée à partir de la deuxième cétone obtenue dans l'action de C^4H^9MgCl sur la chlorocyclohexanone.

Dans cette dernière réaction il y a donc bien rupture du cycle en C^6 et régression au cycle en C^5.

F. — *o*-Butylcyclohexanol *cis*.

Nous l'avons préparé par hydrogénation au noir de platine de la butylcyclohexanone en milieu acéto-chlorhydrique (15 gr. de cétone, 25 gr. d'acide acétique, 4 cc. d'acide chlorhydrique ordinaire, 2 gr. noir de platine). Le volume d'hydrogène fixé est théorique : $2^{litres},200$ en 80 minutes.

(9) Bedos, *C. R.*, 1929, t. 189, p. 255.

On neutralise les acides, saponifie l'acétate formé par la soude alcoolique, chasse l'alcool éthylique en partie, précipite par l'eau, extrait à l'éther et rectifie. 75 gr. de cétone ont donné 73 gr. d'alcool distillant à 101-102° sous 9 à 10 mm.

Après purification par l'intermédiaire de son dinitrobenzoate l'*o*-butylcyclohexanol *cis* (10) a les constantes suivantes :

$$E_{18} = 112\text{-}113^{\circ} \qquad d_4^{17} = 0,9115 \qquad n_D^{17} = 1,4672$$

R. M. Trouvée, 47,50 Calculée pour $C^{10}H^{20}O$, 47,55

Analyse. — Subst., 0gr,1043; CO^2, 0gr,2928; H^2O, 0,1207. — Trouvé : C 0/0, 76,56; H 0/0, 12,85. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C 0/0, 76,92; H 0/0, 12,82.

Dinitro-3.5-benzoate cis. — Nous l'avons obtenu par action du chlorure de dinitrobenzoyle sur le butylcyclohexanol en solution dans le benzène. en présence de pyridine. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, puis dans l'alcool, il fond à 76°.

Analyse. — Subst., 0gr,1357; CO^2, 0,2911; H^2O, 0,0776. — Trouvé : C 0/0, 58,50; H 0/0, 6,35. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^6N^2$: C 0/0, 58,28; H 0/0, 6,28.

Phtalate acide cis. — Il a été préparé par action à froid de l'anhydride phtalique sur le dérivé sodé de l'alcool et purifié par cristallisation dans l'alcool aqueux.

Il fond à 58-59°. Il est très soluble dans les solvants organiques, même dans l'éther de pétrole.

Poids moléculaire. — A 0gr,600 de phtalate correspondant 39 cc. de soude *n*/20. P. M. Trouvé : 307. — Calculé pour $C^{18}H^{24}O^4$: 304.

Phényluréthane cis. — On abandonne pendant 24 h. un mélange d'isocyanate de phényle et de butylcyclohexanol. La phényluréthane formée, après cristallisation dans l'éther de pétrole, puis dans l'alcool, fond à 64-65°.

F. — *o*-Butylcyclohexanol *trans*.

En hydrogénant la butylcyclohexanone par le sodium et l'alcool, on obtient un mélange de butylcyclohexanol riche en isomère *trans*. 80 gr. de cétone ont ainsi donné 71 gr. d'alcool distillant entre 107 et 110° sous 12 mm., soit un rendement de 87 0/0.

L'o-butylcyclohexanol *trans*, purifié comme son isomère par l'intermédiaire du dinitrobenzoate présente les constantes suivantes :

$$E_{16} = 111\text{-}112^{\circ} \qquad d_4^{17} = 0,9046 \qquad n_D^{17} = 1,4654$$

R. M. trouvée, 47,71 Calculé pour $C^{15}H^{20}O$, 47,55

Analyse. — Subst., 0gr,1262; CO^2, 0gr,3544; H^2O, 0gr,1462. — Trouvé : C 0/0, 76,59; H 0/0, 12,87. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C 0/0, 76,92; H 0/0, 12,82.

Dinitrobenzoate trans. — Préparé et purifié comme son isomère,

(10) Les raisons qui nous font considérer cet alcool comme l'isomère *cis* ont été indiquées dans les mémoires déjà publiés sur l'isomérie *cis trans* par l'un de nous et seront développées ultérieurement.

il fond à 72-73°; le mélange à parties égales des 2 dinitrobenzoates fond à 65-68°.

Analyse. — Subst., 0gr,1463; CO^2, 0gr,3142; H^2O, 0gr,0839. — Trouvé : C 0/0, 58,56; H 0/0, 6,37. — Calculé pour $C^{17}H^{24}O^6N^2$: C 0/0, 58,28; H 0/0, 6,28.

Phtalate acide trans. — Préparé et purifié comme son isomère, il fond à 71°. Il est moins soluble dans les solvants organiques que le phtalate *cis*.

Poids moléculaire. — A 0gr,612 du phtalate correspondent 40 cc. de soude *n*/20 P. M. Trouvé : 306. — Calculé : 304.

La phényluréthane trans, après cristallisation dans la ligroïne, puis dans l'alcool fond à 68°.

Dans le tableau suivant se trouvent rapprochés les constantes des isomères *cis* et *trans*.

	Cis	*Trans*
Alcool	E_{18} = 112-113 d_4^{17} = 0,9115 n_D^{17} = 1,4672 R. M. = 47,50	E_{16} = 111-112 d_4^{17} = 0,9046 n_D^{17} = 1,4654 R. M. = 47,91
Dinitrobenzoate	F = 76	F = 72-73
Phtalate acide	F = 58-59	F = 71
Phényluréthane	F = 64-65	F = 68

La densité et l'indice sont légèrement inférieurs et la réfraction moléculaire un peu plus grande pour l'alcool *trans* que pour l'alcool *cis*. Ceci est d'accord avec la règle de v. Auwers.

G. — VITESSE D'ÉTHÉRIFICATION DES *o*-BUTYLCYCLOHEXANOLS.

Nous avons comparé les vitesses d'éthérification de ces 2 alcools en employant l'acide acétique seul (2 molécules d'acide pour 1 molécule d'alcool) à la température de 100° et l'acide acétique contenant 2 0/0 de SO^4H^2 à la température de 39°.

Les vitesses à 100° et sans catalyseur sont très peu différentes pour les 2 alcools comme le montre le tableau suivant :

Temps en heures		0	9,5	18	34	66
0/0 éthérifié	*cis*	0	18	31	47	62
	trans	0	21	33	49	63

En présence de catalyseur la différence est plus marquée; le *cis* s'éthérifie moins vite que le *trans*; voici les résultats d'une telle série de mesures :

Temps en heures	Poids du mélange en gr.	Soude n/10 en cc.	0/0 éthérifié
	Alcool *cis*		
0	0,250	17,4	0
9	0,265	16,3	23
25	0,383	21	43
33	0,354	18,8	48
57	0,291	14,7	56
	Alcool *trans*		
0	0,310	21,5	0
6	0,324	19,7	25
21	0,295	15,5	50
30	0,249	12,4	57

Saponification des phtalates acides

Les saponifications par la soude ont été faites dans l'eau et dans l'alcool aqueux à 75 0/0 en suivant la technique précédemment décrite (11).

Essais dans l'eau à 39°. Concentration $n/10$. Prise d'essai 5 cc. :

Temps en heures	cc. SO^4H^2 n/20	0/0 saponifié	K (réaction du 2e ordre)	
		Phtalate *cis*		
0	10,35	0	0,0215	Moyenne K = 0,022
48	9,35	10	0,0219	
96	8,50	18	0,0225	
144	7,75	25	0,0218	
217	6,95	33	0,0224	
312	6	42	0,0235	
408	5,20	50		
		Phtalate *trans*		
0	10,15	0	0,077	Moyenne K = 0,079
24	8,55	16	0,080	
48	7,3	28	0,078	
72	6,45	37	0,079	
116	5.25	48	0,083	
164	4,25	58		

Rapport des constantes : $\frac{K_{trans}}{K_{cis}} = 3,6$

(11) Vavon et Callier, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 683.

Essais dans l'alcool à 75 0/0 à la température de 39°

Temps en heures	cc. SO^4H^2 n/20	0/0 saponifié	K	
		Phtalate *cis*		
0	9,95	0	0,083	Moyenne K = 0,080
24	8,30	17	0,084	
48	7,10	29	0,081	
72	6,30	37	0,077	
120	5,20	48	0,077	
168	4,35	56	0,079	
216	3,70	63		
		Phtalate *trans*		
0	10,2	0		
9	8,55	16	0,21	Moyenne K = 0,20
24	5,8	33	0,20	
33	6,05	41	0,20	
48	5,2	49	0,20	
72	4,3	58	0,19	
120	3,2	69	0,18	

Rapport des vitesses . $\frac{K_{trans}}{K_{cis}} = 2,5$

Des mesures faites à 69° ont donné les constantes suivantes :

Dans l'eau : $K_{cis} = 0,33$ $K_{trans} = 8,80$;
Dans l'alcool à 75 0/0 : $K_{cis} = 1,53$ $K_{trans} = 2,94$.

Dans tous les cas, le phtalate *cis* se saponifie donc plus lentement que le *trans*, la différence étant plus marquée à 39° qu'à 69° et plus marquée dans l'eau et que dans l'alcool aqueux.

La saponification est plus rapide dans l'alcool que dans l'eau contrairement à ce que l'on constate pour les isovalérate ou benzoate d'éthyle qui se saponifient 2000 fois plus vite dans l'eau que dans l'alcool absolu (12). Il semble donc que le mécanisme de la saponification soit différent dans les 2 cas et que si la saponification est due surtout aux ions dans le cas des isovalérate et benzoate d'éthyle, il n'en soit pas de même pour le phtalate d'*o*-butylcyclohexanol. C'est un point que nous développerons dans un autre mémoire.

(12) Cashmore et Mc Combie. *Chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 970.

En résumé :

1° L'*o*-butylcyclohexanone a été obtenue par 3 procédés différents :

a) A partir de l'o-butylphénol;

b) Par condensation de la cyclohexanone avec le butanal, déshydratation du cétol et hydrogénation de la cétone éthylénique au noir de platine;

c) Par action de l'*o*-chlorocyclohexanone sur le magnésien du bromure de butyle.

Les *o*-butylcyclohexanones obtenus par les 3 procédés sont identiques;

2° La butylcyclohexanone formée dans l'action de la chlorocyclohexanone sur le magnésien du bromure de butyle est accompagnée de butylcyclopentylcétone. Il y a donc rupture du cycle en C^6 et régression au cycle en C^5;

3° L'hydrogénation au noir de platine de l'o-butylcyclohexanone en milieu acétochlorhydrique donne un mélange d'*o*-butylcyclohexanols riche en alcool *cis*;

4° L'hydrogénation de l'*o*-butylcyclohexanone par le sodium et l'alcool donne un mélange riche en alcool *trans*;

5° Les vitesses d'éthérification des 2 alcools par l'acide acétique seul à 100° sont peu différentes; mais en présence de SO^4H^2 comme catalyseur et à 39° l'alcool *cis* s'éthérifie environ 1,6 fois plus lentement que le *trans*;

6° La saponification alcaline du phtalate acide *cis* est plus lente que celle du *trans*. Le rapport des vitesses à 39° est de 3,6 dans l'eau et 2,5 dans l'alcool à 75 0/0. A 69° il est de 2,4 dans l'eau et 1,9 dans l'alcool à 75 0/0. Dans tous les cas la saponification est plus lente dans l'eau que dans l'alcool.

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 73. — Procédé permettant la lecture facile et rapide des spectrogrammes; par M. G. LASÈGUE et Mlle Th. COLLIN.

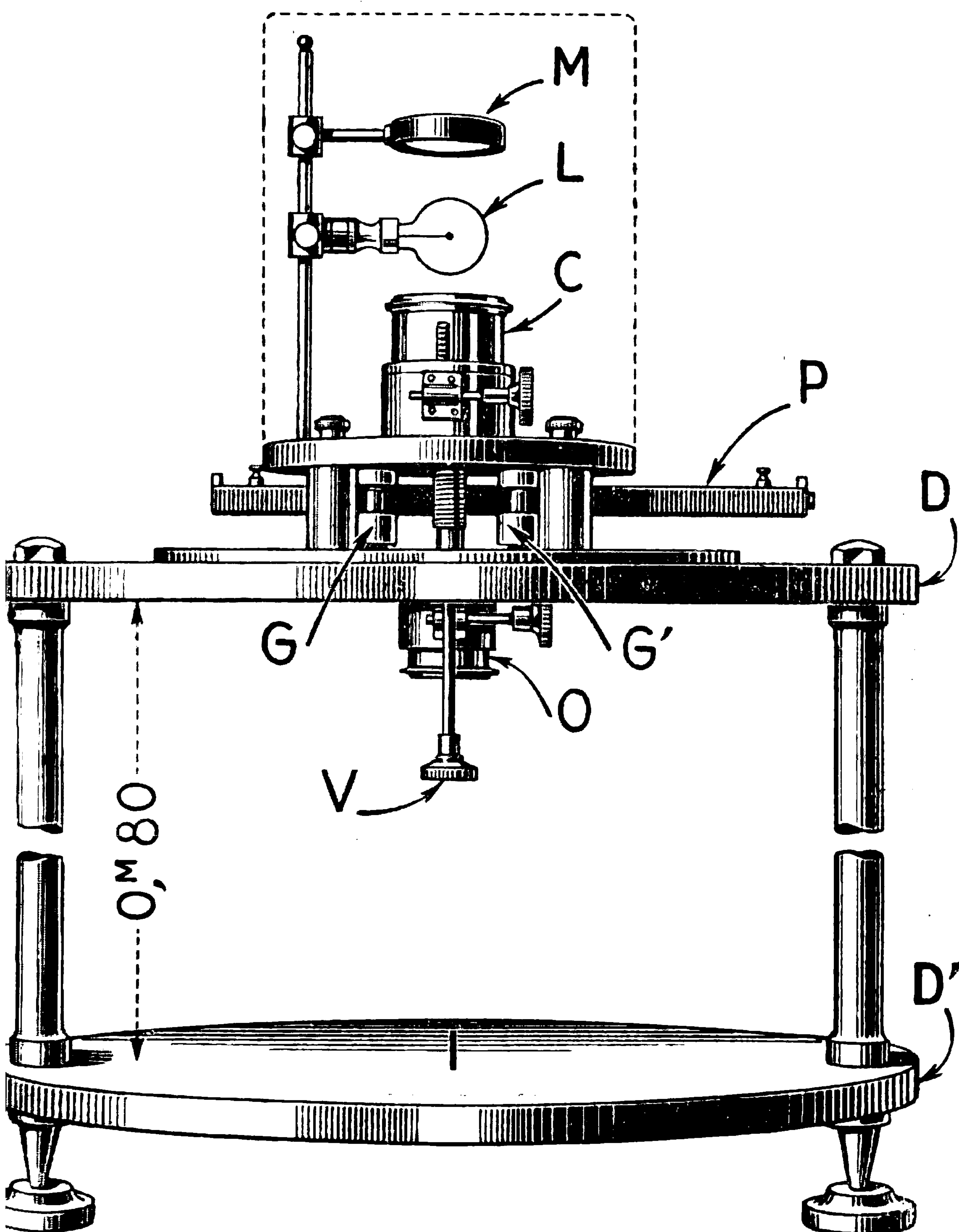
(5.6.1930.)

Ce procédé consiste à projeter sur un écran l'image agrandie du spectre à étudier et à juxtaposer à cette image un spectre type, photographié à la même échelle, et portant la position des raies principales des divers éléments. A cet effet, nous utilisons un appareil de projection représenté par la figure :

Deux solides disques de fonte bien plans D et D' sont reliés par trois entretoises vissées dont deux seulement sont figurées, le disque inférieur D' peut recevoir, soit la plaque photographique,

oit le spectre de référence à côté duquel se fait la projection; le disque supérieur supporte les appareils optiques.

L'objectif O est un anastigmat de 50 mm. de foyer (série Lynx



d'Hermagis). Le condensateur C à 50 mm. de diamètre. Objectif et condensateur sont fixés dans des montures à crémaillère. L'éclairage est fourni par une lampe L de projection de 12 volts et 2 ampères 1/2, avec miroir concave M.

Le cliché à examiner est fixé par des valets sur le chariot P qui porte une longue fente longitudinale et possède un mouvement de

translation par l'effet de la vis V, tangente au chariot et agissant par friction.

Quatre galets G et G' assurent à ce mouvement une exactitude rigoureuse.

L'image reçue en I est, dans notre appareil, grossie 15 fois. Elle est parfaitement brillante et ne présente, sur une longueur de 24 cm., aucune déformation (fait soigneusement vérifié par l'étude photographique d'un micromètre).

Le spectre à étudier est toujours accompagné d'un spectre de référence (généralement arc au fer).

Le spectre type est un agrandissement du spectre de référence, sur lequel on a reconnu la position des raies par comparaison avec un atlas (1). Sur ce spectre sont indiquées les positions des principales raies des divers éléments. Une marge blanche, réservée sur un côté de cet agrandissement, permet d'y projeter le spectre à étudier. Les raies communes du spectre type et du spectre de référence sont alors mises en coïncidence, et il ne reste plus qu'à noter, dans le spectre à étudier, les raies correspondant aux repères portés sur la planche type.

L'appareil de projection, dont les parties les plus délicates sont commerciales, nous paraît facile à construire par tout expérimentation disposant des ressources ordinaires d'un laboratoire. Celai que nous utilisons a été construit par nos propres moyens et nous pensons que le travail de réalisation de cet appareil est largement compensé par la commodité et l'économie de temps qu'il permet de réaliser.

(1) Les belles planches publiées par M. Bardet rendront ce travail tacile.

LA SYNTHÈSE DES PORPHYRINES

Conférence faite devant la Société chimique de France le 11 avril 1930.

Par M. Albert KIRRMANN,

Docteur ès-sciences, chargé de Service adjoint à l'Institut de Biologie physico-chimique.

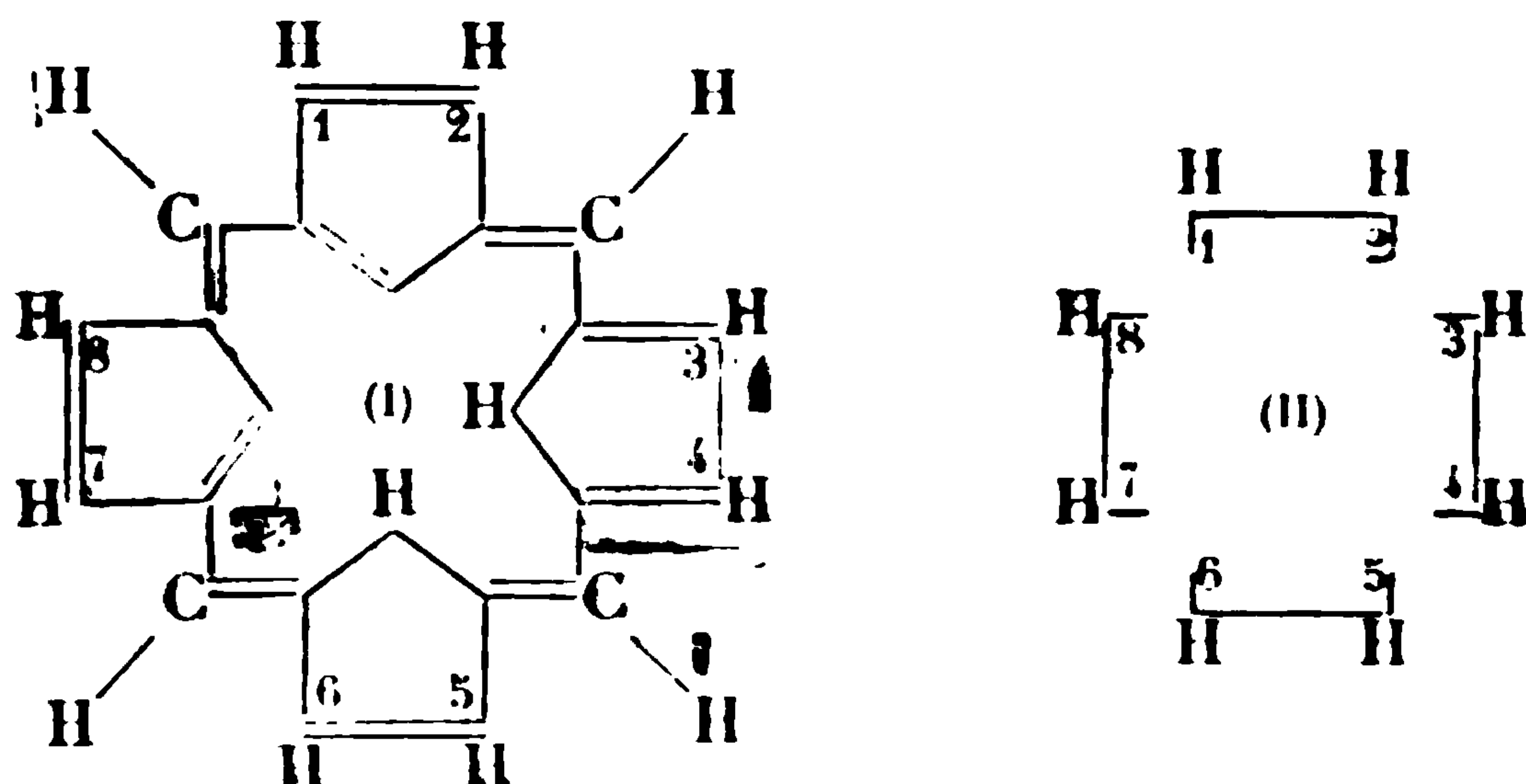
On appelle *porphyrines* un groupe de matières colorantes définies par un spectre d'absorption caractéristique dans le visible et par leur architecture moléculaire qui a pour base un assemblage de quatre noyaux pyrroliques. Ces colorants possèdent une importance fondamentale en biologie parce qu'ils existent dans différents animaux et végétaux, soit à l'état libre, soit sous forme d'une combinaison métallique, et avant tout parce qu'ils forment la base du constituant coloré de l'hémoglobine ainsi que celle de la chlorophylle.

L'importance fondamentale de ces deux matières colorantes a depuis longtemps conduit les chimistes à en entreprendre l'étude approfondie. On n'a pas tardé à découvrir une longue série de porphyrines, et l'étude de leurs propriétés et de leurs transformations a conduit à un ensemble impressionnant de documents. Je ne vais pas essayer aujourd'hui d'exposer dans son ensemble cette question extraordinairement vaste, mais je me bornerai à un aspect purement chimique du problème : *la synthèse*. Même cette partie restreinte est devenue d'une richesse étonnante, maintenant qu'a été accomplie toute la chaîne des réactions conduisant des corps les plus simples jusqu'aux constituants colorés de l'hémoglobine.

Classification.

Avant d'aborder cette synthèse, je vais pourtant donner rapide aperçu sur les principales porphyrines, sur leur origine et leur importance. Cela me conduira à une légère anticipation, puisque la synthèse possède une bonne part du mérite de l'établissement définitif des formules, mais je pense avoir ainsi l'avantage de bien situer les problèmes dans leur cadre et de donner d'avance une classification des produits.

Aujourd'hui que la structure de toutes les porphyrines est parfaitement connue, on peut faire cet exposé dans un ordre systématique. C'est pourquoi nous commencerons par le *noyau porphine* qui correspond à la formule I (formule de Küster). Cette substance-

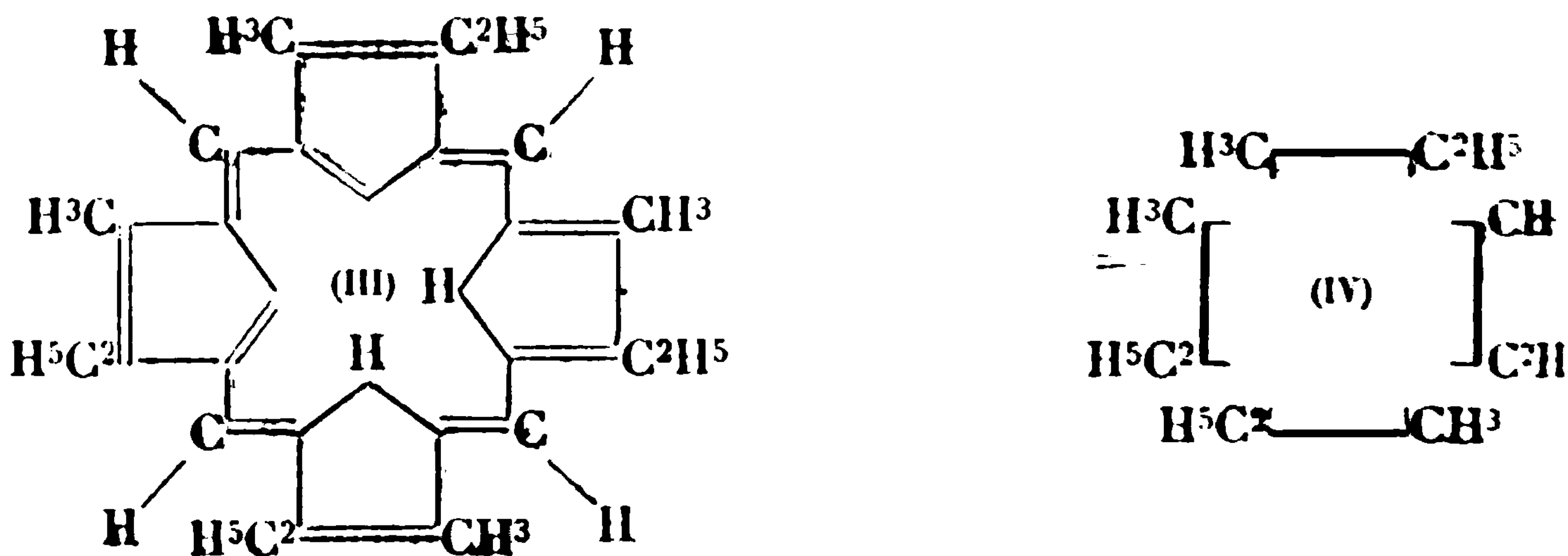


mère hypothétique des porphyrines n'a jamais été obtenue, mais toutes les porphyrines connues en dérivent par la substitution des atomes périphériques d'hydrogène.

Cette formule est très solidement établie, et il ne semble pas qu'on doive y apporter des retouches dans l'avenir, sauf peut-être pour la distribution des liaisons multiples et des atomes H liés à l'azote. A ce point de vue, la formule permet d'écrire deux isomères, mais on n'a jamais rencontré aucun indice de leur existence. Il semble bien que cette isomérie ne corresponde à aucune réalité. Elle n'est due qu'à l'imperfection de notre notion de valence, et si nous connaissions exactement la nature des doubles liaisons, cette différence s'évanouirait probablement.

Le noyau porphine se retrouvant partout sans changement, on peut, pour simplifier les écritures, le représenter schématiquement par la formule II.

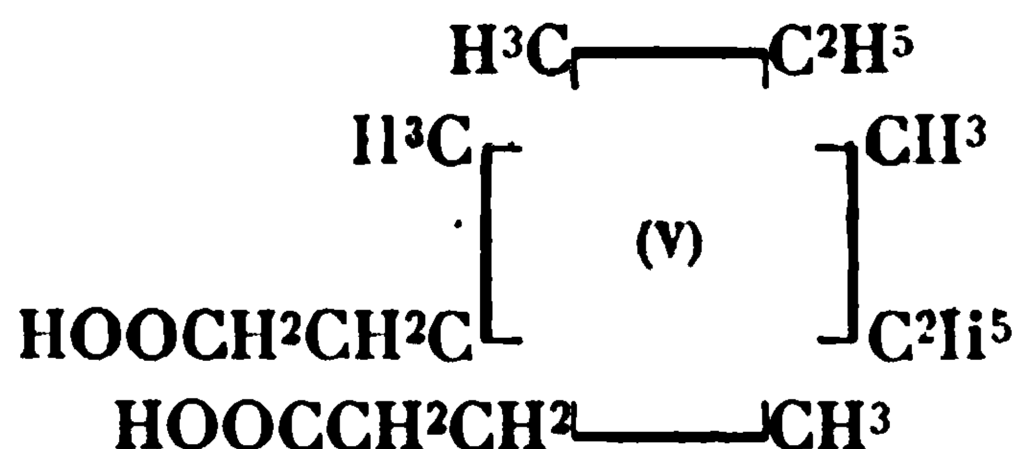
L'*étioporphyrine* est la plus simple des porphyrines qu'on ait obtenue par désintégration modérée de l'hémoglobine. C'est une tétraméthyl-1.3.5.8-tétraéthyl-2.4.6.7-porphine. Elle est donc représentée par la formule III, ce qui correspond à la formule schématique IV.



Un isomère de ce produit dérive de certaines porphyrines naturelles, alors que la chlorophylle fournit un homologue inférieur.

Contrairement aux étioporphyrines, qui ont uniquement des propriétés basiques, la plupart des autres ont en plus des propriétés acides, presque toujours dues à la présence d'une chaîne acide propionique.

La *mésoporphyrine* s'obtient par hydrogénation des chaînes latérales non saturées de la protoporphyrine. Sa propriété la plus caractéristique est la solubilité remarquablement faible de son sel de sodium. La mésoporphyrine possède deux chaînes carboxylées. C'est l'acide tétraméthyl-1.3.5.8-diéthyl-2.4-porphine-dipropionique-6.7 (formule V) :

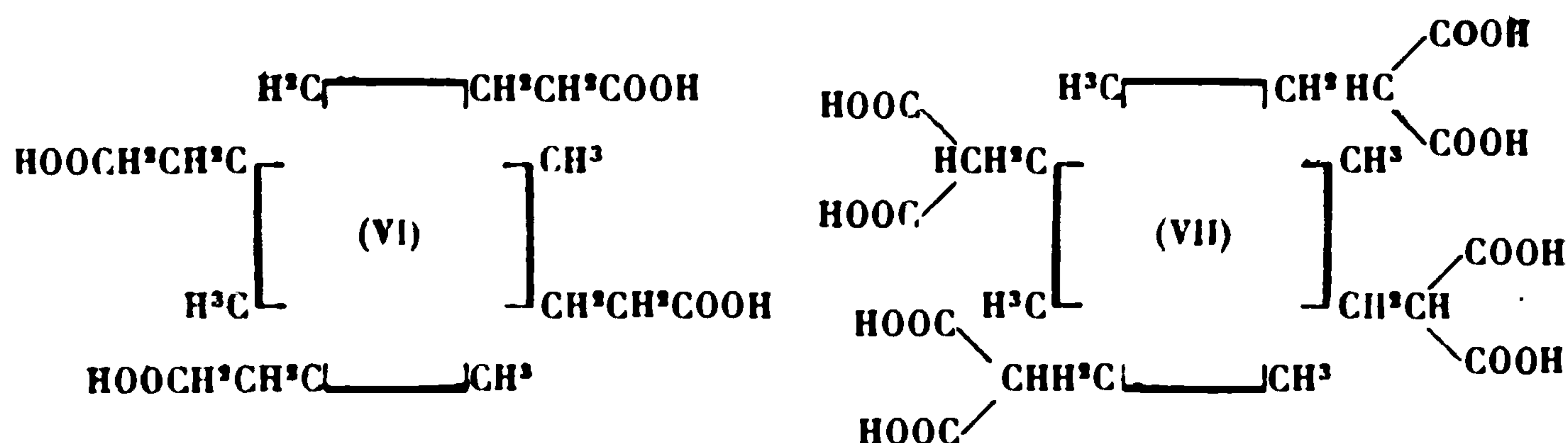


La *deutéroporphyrine*, biacide également, se produit par putréfaction du sang. Sa formule dérive de celle de la mésoporphyrine quand on remplace par H les deux groupes C^2H^5.

La *coproporphyrine* a été trouvée dans l'organisme humain, dans les excréments comme l'indique son nom, ainsi que dans les urines et notamment dans certains cas pathologiques. Elle possède quatre fonctions carboxyles. C'est l'acide tétraméthyl-1.3.5.7-porphine-tétrapropionique-2.4.6.8, correspondant à la formule VI :

Cette porphyrine naturelle présente une isomérie. On a en effet rencontré dans de rares cas pathologiques une autre coproporphyrine qui s'en distingue par le point de fusion et qu'on a démontré être un acide tétraméthyl-1.3.5.8-porphine-tétrapropionique-2.4.6.7.

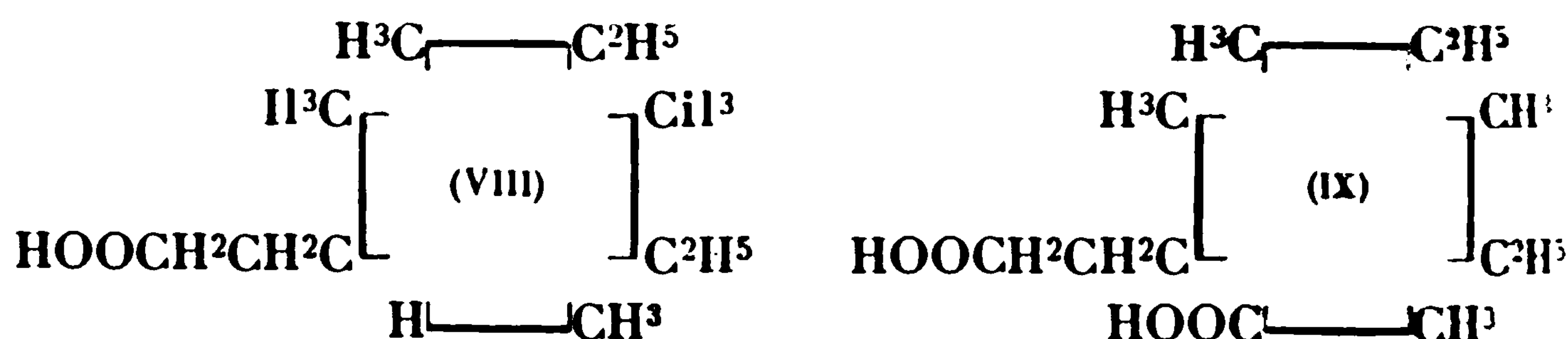
L'*uroporphyrine* se trouve dans les urines, surtout pathologiques, mais le même corps constitue aussi, sous forme de sel complexe de cuivre, *la turacine*, matière colorante rouge des plumes des ailes de certains oiseaux (turacus). Elle est de toutes les porphyrines qu'on connaît la plus chargée en oxygène. C'est un acide tétraméthylporphine-tétraméthylmalonique (formule VII) de même structure que la coproporphyrine ordinaire :



A ces porphyrines il convient d'ajouter celles qui dérivent de la chlorophylle, et dont la constitution vient d'être établie tout récemment. Ce sont les suivantes :

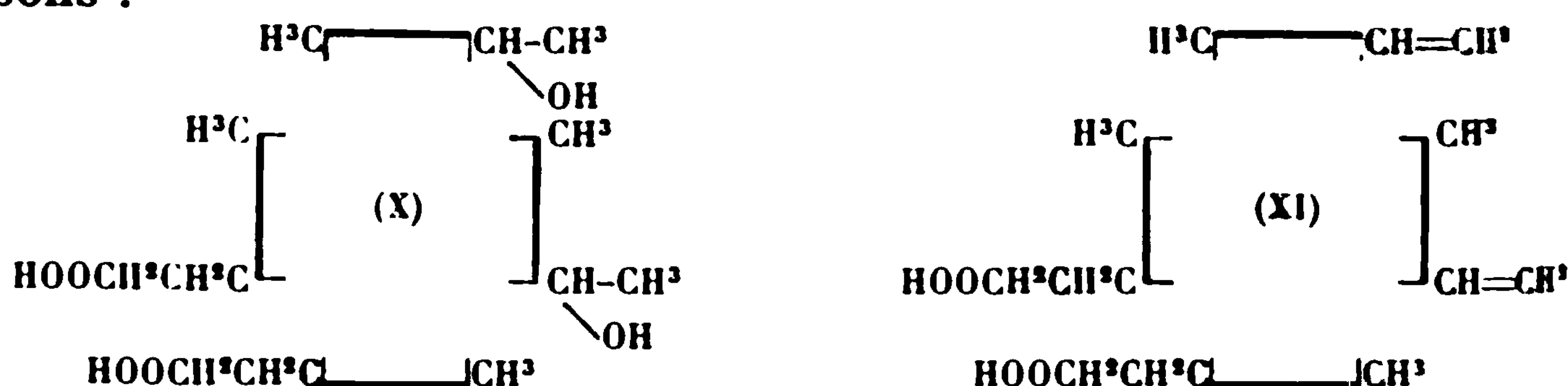
Pyrroporphyrine; rhodoporphyrine; phylloporphyrine; verdoporphyrine.

La pyrroporphyrine correspond à la formule VIII, la rhodoporphyrine à la formule IX :

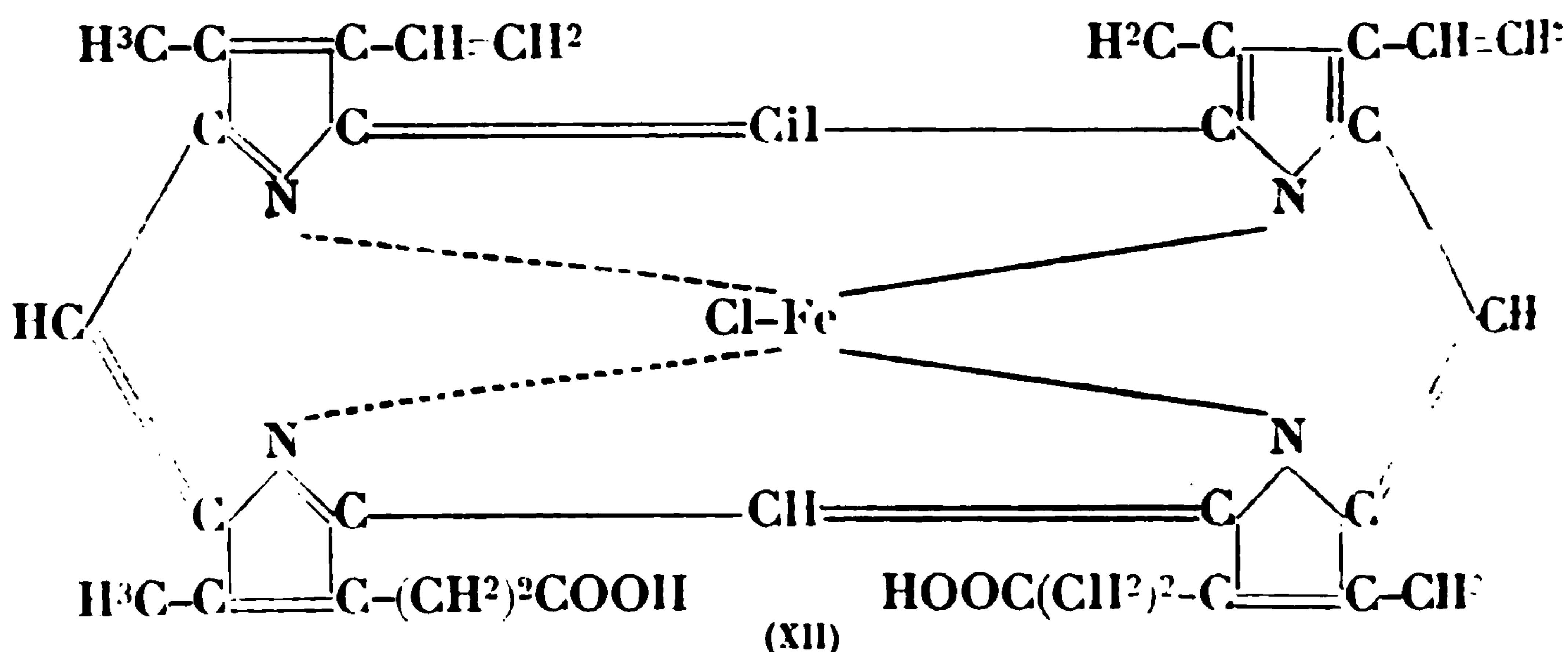


La phylloporphyrine et la verdoporphyrine ont entre elles les mêmes relations que les deux précédentes, mais leurs structures ne sont pas encore parfaitement connues, bien que la phylloporphyrine ait déjà été obtenue par synthèse.

D'autres porphyrines sont encore chargées de fonctions supplémentaires. Ainsi l'*hématoporphyrine* (formule X) possède deux oxhydriles et la *protoporphyrine* (formule XI) deux doubles liaisons :



La première est un produit artificiel. Elle s'obtient à partir de la seconde par hydratation. Mais la protoporphyrine possède un intérêt biologique extrême. D'une part on la rencontre à l'état naturel, par exemple dans les coquilles d'œufs tachetées. Mais sa principale importance provient de ce qu'elle forme la base de l'hémoglobine. L'hémoglobine est un complexe de protoporphyrine et de fer lié à une albuminoïde, la globine. Quand on en détache la globine en présence d'un chlorure, le complexe ferrique se dépose sous forme cristallisée. C'est ce qu'on appelle l'hémine qui répond à la formule développée XII :



PROPRIÉTÉS.

Avant d'aborder la synthèse, je donnerai encore un rapide aperçu sur les *propriétés des porphyrines*.

Les porphyrines sont des corps bien cristallisés, très stables.

ayant un point de fusion très élevé (au delà de 300°) et peu caractéristique. Par contre, quand elles sont acides, leurs éthers-sels possèdent des points de fusion parfaitement nets et bien caractéristiques. Les étioporphyrines sont sublimables dans le vide.

Le pouvoir colorant de ces corps est extrêmement intense, ce qui permet de les étudier en solution très diluée. Leur spectre, fait de quatre bandes réparties dans le visible du rouge au bleu, présente une grande netteté. Il est bien caractéristique et varie un peu avec la structure. Ainsi la bande rouge, la plus fine, se trouve presque toujours au voisinage de 623 $\mu\mu$, elle monte à 631 $\mu\mu$ dans la protoporphyrine et encore davantage vers le rouge dans la verdoporphyrine. On peut donc, par le spectre, contrôler la pureté et aussi constater des transformations chimiques, même sur des quantités extraordinairement faibles (moins d'un centième de milligramme). La lumière ultra-violette provoque une vive fluorescence, entièrement localisée dans le rouge.

Leur caractère amphotère implique une solubilité à la fois dans les acides grâce à l'azote pyrrolique et dans les alcalis grâce aux carboxyles. Une légère solubilité dans l'éther (surtout s'il contient un peu de pyridine ou d'acide acétique) s'ajoute à ces caractères, et l'on dispose ainsi d'un puissant moyen de purification par les passages successifs dans ces solvants.

Les éthers-sels méthyliques ou éthyliques s'obtiennent avec facilité et sont d'un grand secours pour les identifications grâce à etteté de leurs points de fusion.

Les carboxyles s'éliminent facilement par chauffage dans le vide, et l'on peut ainsi passer de l'uroporphyrine à la coproporphyrine, de celle-ci à l'étioporphyrine.

Les porphyrines, ainsi que leurs éthers, forment aisément des sels complexes bien cristallisés avec les métaux lourds, en particulier le cuivre et le fer.

Leur stabilité est remarquable. On peut leur faire subir maintes transformations chimiques sans détruire l'édifice moléculaire qui les caractérise.

Par hydrogénation modérée on obtient des leucodérivés appelés *porphyrinogènes*, tandis que par une oxydation douce, également réversible, on peut préparer les *xanthoporphyrinogènes*, corps jaunes mais ne possédant pas de bandes d'absorption dans le visible.

Par le brome, on obtient des perbromures, produits d'addition d'où on peut facilement régénérer les corps primitifs.

Au point de vue expérimental, il faut s'étonner de la facilité qu'offrent les porphyrines de pouvoir s'étudier en quantités tout à fait minimes. Cette facilité tient à leur stabilité remarquable, à la vaste échelle de solubilité qu'elles présentent dans les solvants ordinaires, et à leurs propriétés spectrales qui permettent un contrôle rapide et précis de toutes les opérations. Cet ensemble de caractères, joint à l'utilisation exclusive de la microanalyse, facilite énormément l'étude des porphyrines.

SYNTHÈSE.

La synthèse des porphyrines doit nécessairement s'effectuer en plusieurs étapes

1° Synthèse du noyau pyrrolique;

2° Transformation des pyrrols pour réaliser les chaînes latérales nécessaires;

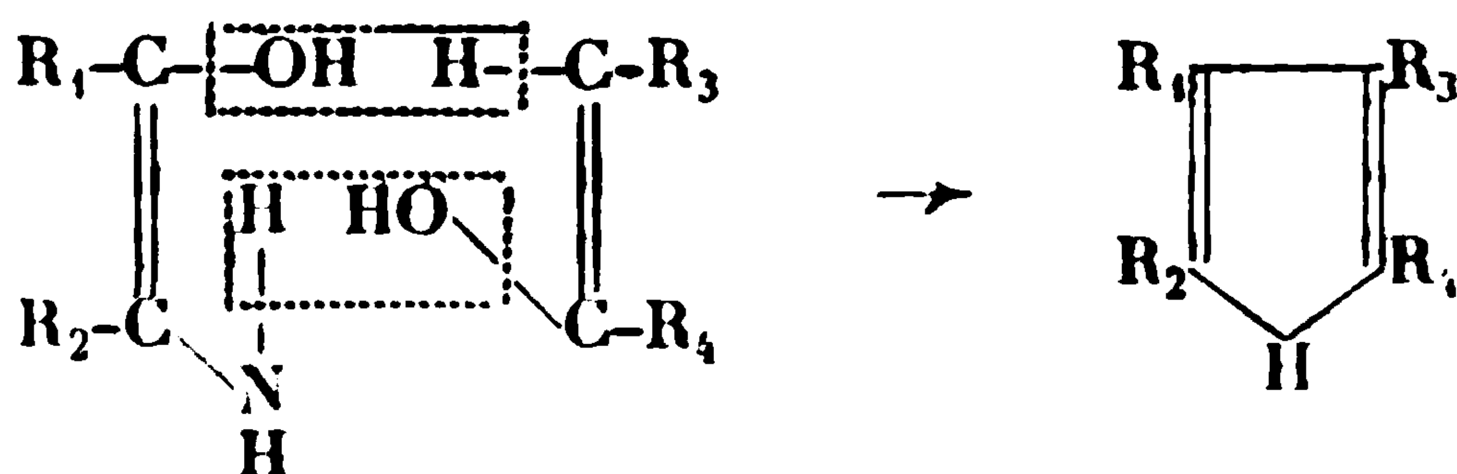
3° Soudure de deux noyaux pyrroliques pour obtenir des dipyrrylméthènes;

4° Soudure de deux dipyrrylméthènes conduisant aux porphyrines;

5° Transformation, s'il y a lieu, des chaînes latérales des porphyrines.

1° *Synthèse du noyau pyrrolique.*

Parmi les différentes méthodes qui ont été utilisées pour construire le noyau pyrrol, il convient essentiellement de retenir celle de Knorr. Elle consiste à condenser une cétone avec une autre cétone α-aminée, d'après le schéma suivant, où les cétones sont écrites sous leur forme énolique :



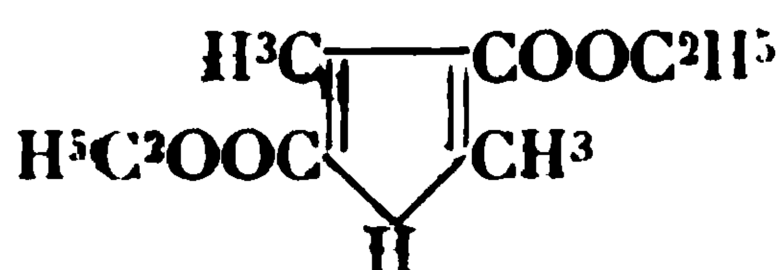
Historiquement, ces cétones ont d'abord été des β-dicétones ou des acides β-cétoniques, et actuellement encore celles-ci sont de beaucoup les plus importantes. On n'isole d'ailleurs pas, d'habitude, les dérivés aminés, mais on les produit au sein même du mélange réactionnel par réduction d'une nitrosocétone. Quand on se sert de monocétones aliphatiques, la méthode est plus délicate et exige l'obtention préalable de l'aminocétone.

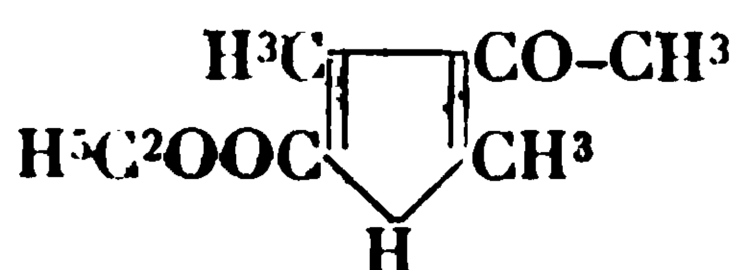
En pratique, on prend le plus souvent l'acétylacétate d'éthyle dont on fait, par l'acide azoteux, le dérivé nitrosé ; on transforme en amine par réductiou à la poudre de zinc, et l'on opère simultanément la condensation avec une deuxième molécule β-cétonique qui peut être identique à la première ou différente. D'après les procédés actuellement en usage au laboratoire du Pr Hans Fischer, les trois opérations se font sans interruption, sans isolement des intermédiaires, de telle façon qu'on peut, en quelques heures, obtenir des quantités quelconques de pyrrols à partir d'acétylacétate d'éthyle par exemple.

Deux produits forment pratiquement la matière première universelle pour réaliser toutes les combinaisons utiles des chaînes latérales CH^3, C^2H^5 et CH^2CH^2COOH, qui se rencontrent d'une façon prépondérante dans les porphyrines naturelles et leurs dérivés :

1° L'acétylacétate d'éthyle condensé avec lui-même donne le 2.4-diméthyl-3.5-dicarbéthoxypyrrol.

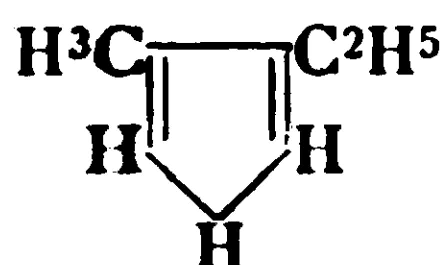
2° Le même, condensé avec l'acétylacétone, conduit au 2.4-diméthyl-3-acétyl-5-carbéthoxypyrrol :



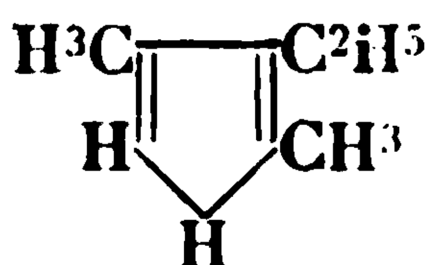


2° *Transformation des pyrrols.*

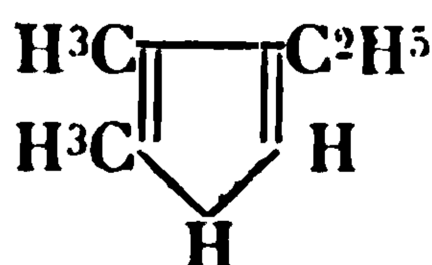
Le problème consiste à obtenir les pyrrols qui résultent de la désintégration hydrogénante des porphyrines et qui sont en même temps celles d'où part la synthèse. Ce sont les quatre pyrrols basiques suivants ainsi que les quatre acides pyrroliques qui en résultent si l'on remplace les groupes C^2H^5 des formules par CH^2CH^2COOH :



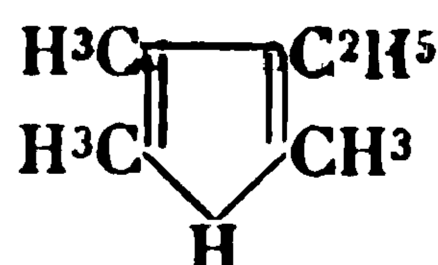
Opsopyrrol.



Cryptopyrrol.



Hémopyrrol.



Phyllopyrrol.

Les pyrrols substitués possèdent une remarquable aptitude réactionnelle et se prêtent à de multiples transformations, permettant de faire varier pour ainsi dire à volonté les chaînes latérales par transformation, addition ou suppression des groupements.

a) *Groupe alcoyle.*

On peut introduire directement un groupe méthyle ou éthyle à la place d'un hydrogène par chauffage avec un alcoolate alcalin. La fixation se fait de préférence en position α, c'est-à-dire sur le carbone voisin de l'azote.

Un deuxième procédé consiste à introduire d'abord un groupement aldéhydique ou cétonique et à le réduire ensuite par l'hydrazine et l'éthylate de soude.

Le groupe aldéhyde s'introduit aisément par la réaction de Gattermann au moyen d'acide cyanhydrique, tandis que le groupe $COCH^3$ s'obtient par la réaction de Friedel et Crafts entre le pyrrol et le chlorure d'acétyle.

L'élimination d'un groupe méthyle, en position α, présente une grande utilité pratique. La méthode qui a rendu le plus de services consiste à halogéner à froid par le chlorure de sulfuryle, à saponifier le groupe CCl^3 résultant et à éliminer CO^2 par chauffage.

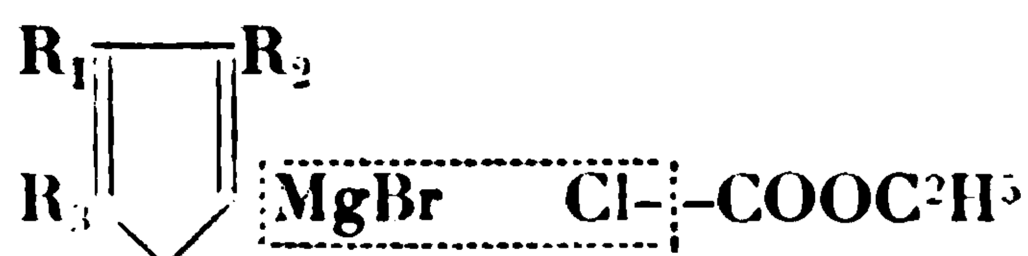
Dans toutes ces transformations, additions ou suppressions d'un groupe méthyle, une règle très simple permet de prévoir le sens de la réaction lorsque celle-ci peut avoir lieu de deux façons : il existe une tendance nette à créer ou à conserver le groupement côte à côte des deux groupes méthyle. Ainsi, par exemple, la fixation d'un groupe méthyle par l'intermédiaire d'un groupe aldéhyde a lieu en position 2 et non en position 5 sur le 3-méthyl-4-éthylpyrrol.

b) *Groupe acide propionique.*

Le groupe propionique ($-CH^2CH^2COOH$) se rencontre dans la majorité des porphyrines et possède par conséquent une importance capitale. Aussi sa synthèse a-t-elle été longuement étudiée. La meilleure méthode est la suivante : on commence par introduire un groupe aldéhyde que l'on condense avec de l'acide malonique sous l'influence d'une base telle que l'aniline. L'acide éthylénique ainsi formé perd facilement l'un de ses deux carboxyles, et la double liaison peut ensuite s'hydrogéner par l'amalgame de sodium.

c) *Groupe carbéthoxy.*

L'introduction d'un groupe carbéthoxy peut être utile pour protéger provisoirement une position α. On peut l'obtenir en faisant le dérivé magnésien du pyrrol et en le faisant réagir sur le chlorocarbonate d'éthyle :



d) *Action des halogènes.*

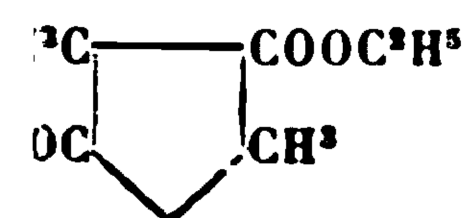
Les halogènes substituent facilement les atomes d'hydrogène nucléaires ainsi que l'hydrogène des groupes méthyle en α. Lorsqu'on désire une halogénation poussée, par exemple pour substituer totalement l'hydrogène d'un méthyle, on utilise avec avantage le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2.

Quand on veut protéger contre l'action du brome un hydrogène situé en α, il est bon d'introduire un groupe carbéthoxy. A défaut de cette précaution il se produit une réaction plus compliquée qu'une simple substitution : deux molécules se soudent avec élimination de l'un des groupes méthyle et formation de dipyrrylméthènes (voir plus loin).

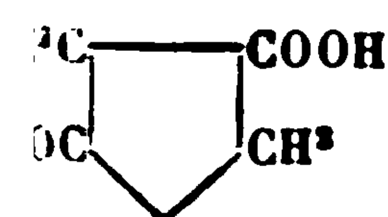
Les groupes carboxyle libres, situés en α, sont également attaqués par le brome avec élimination de CO^2 et fixation de brome sur le noyau.

Pour résumer ces synthèses, nous allons réunir en un tableau, page 921, les réactions successives qui s'emploient actuellement au laboratoire de Hans Fischer pour préparer pratiquement en grande quantité les différents homologues du pyrrol qui sont les produits de désintégration hydrogénante de l'hémine aussi bien que de la chlorophylle. Ce sont les mêmes qui servent de point de départ pour les synthèses.

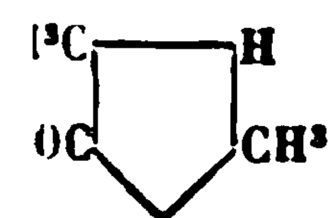
Ce tableau contient la génèse des produits acides. Pour obtenir les produits neutres qui correspondent exactement aux premiers, on condense l'acétylacétate avec l'acétylacétone, on passe par réduction au cryptopyrrol et ensuite, par des réactions analogues ou identiques à celles du tableau, aux autres produits correspondants. Il suffit de supprimer CO^2 dans les formules :



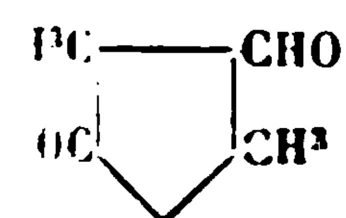


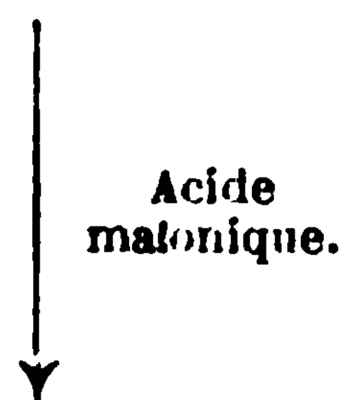


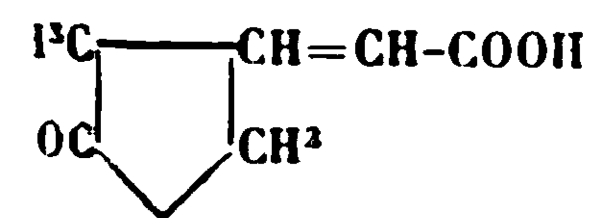


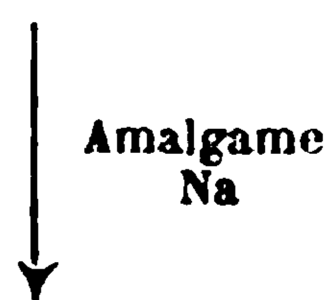


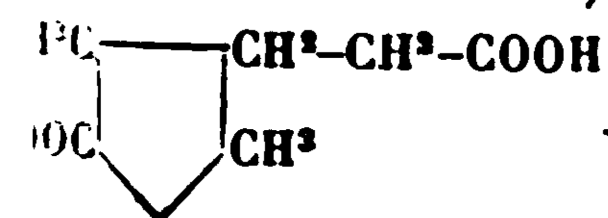




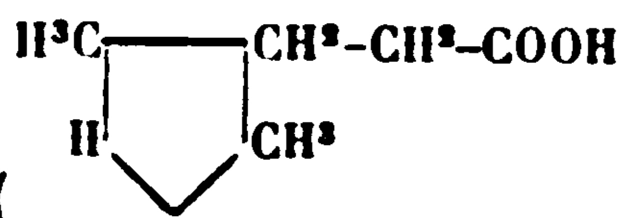






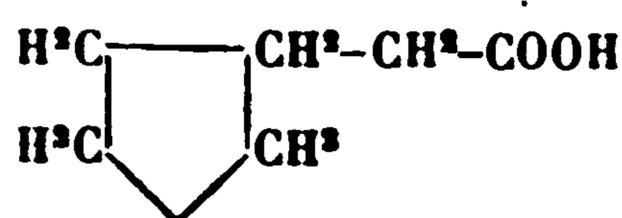




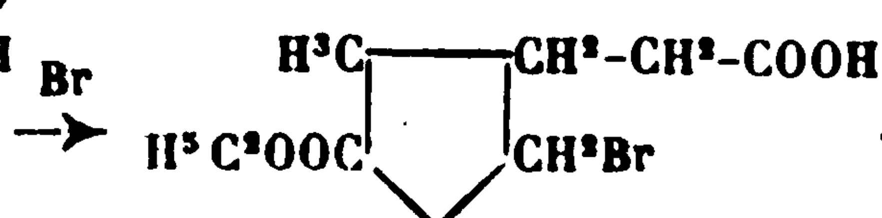


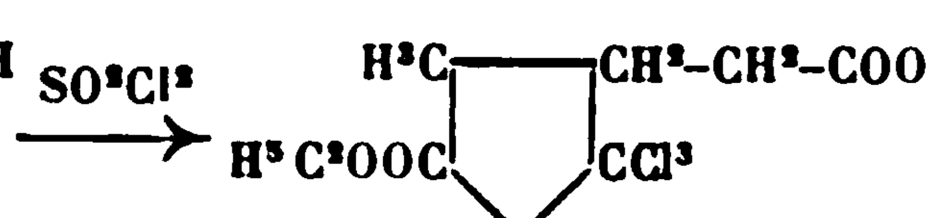
Acide crypto-pyrrolcarbonique.



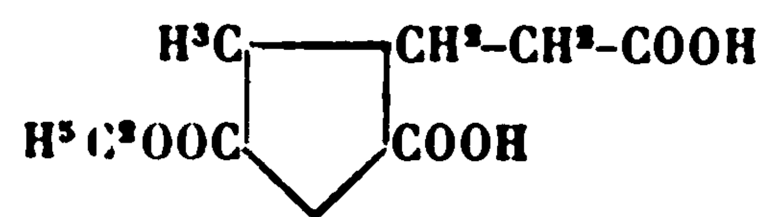


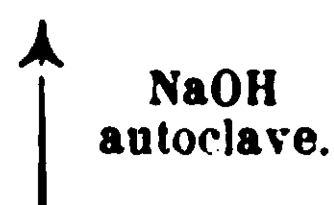
Acide phyllo-pyrrolcarbonique.

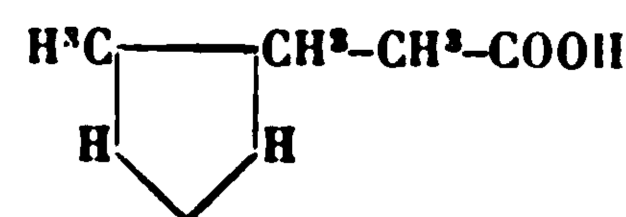






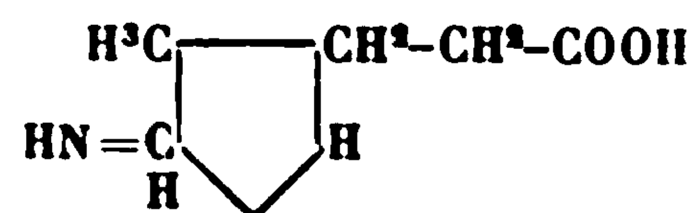


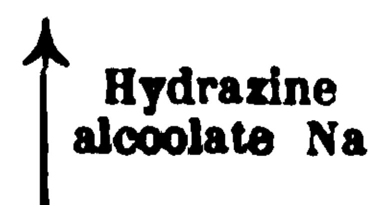


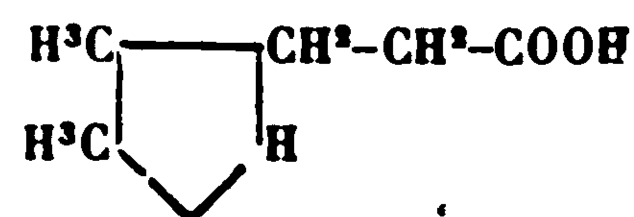


Acide opso-pyrrolcarbonique.







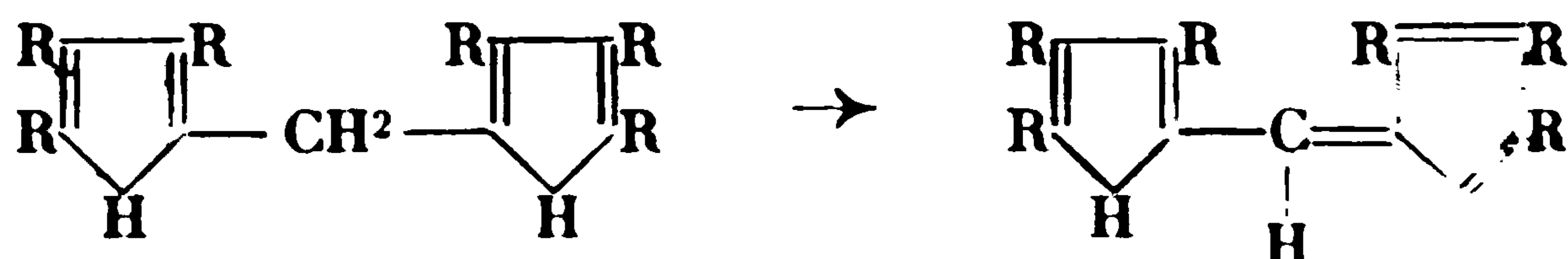


Acide hémo-pyrrolcarbonique.

3° Formation des dipyrrylméthènes.

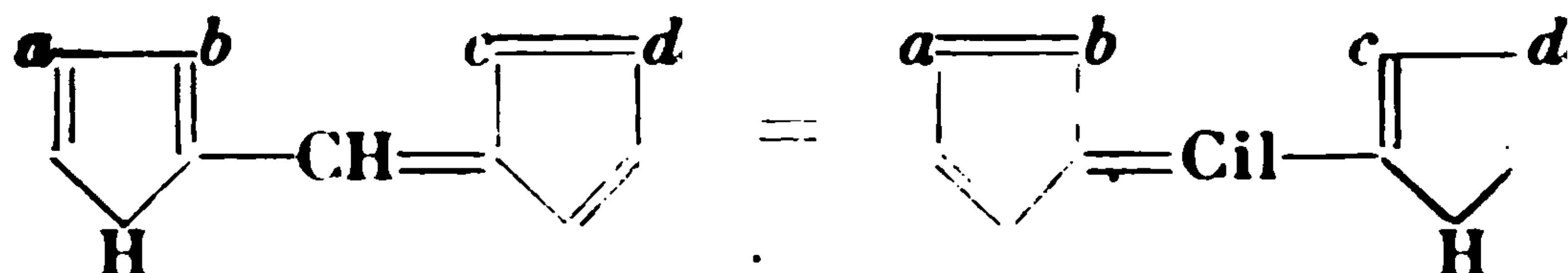
Les dipyrrylméthènes sont des corps basiques qui s'obtiennent généralement sous forme de leur monobromhydrate. Nous n'en tiendrons pas compte dans les formules.

Les dipyrrylméthanes se transforment facilement en méthènes par oxydation. Il sera par conséquent permis, au point de vue de



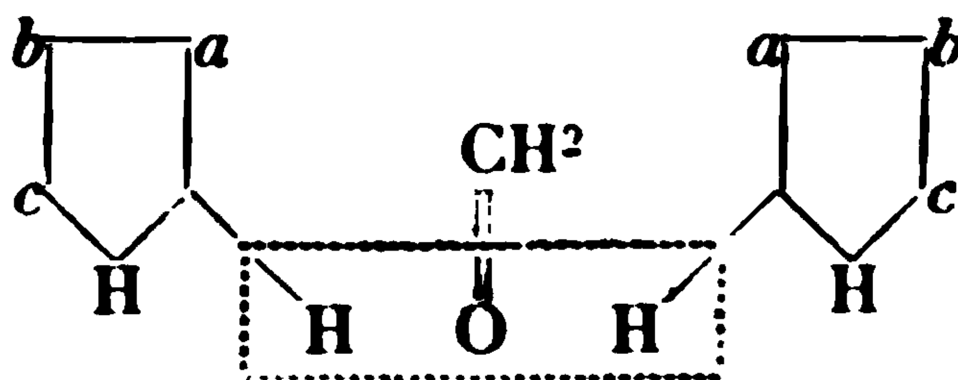
la synthèse, de traiter ensemble ces deux groupes.

Il est important de noter tout de suite que la position des doubles liaisons, dans les méthènes, est arbitraire. On a montré expérimentalement que les deux noyaux sont équivalents et que les deux isomères que l'on pourrait prévoir, à ce point de vue, n'existent pas.

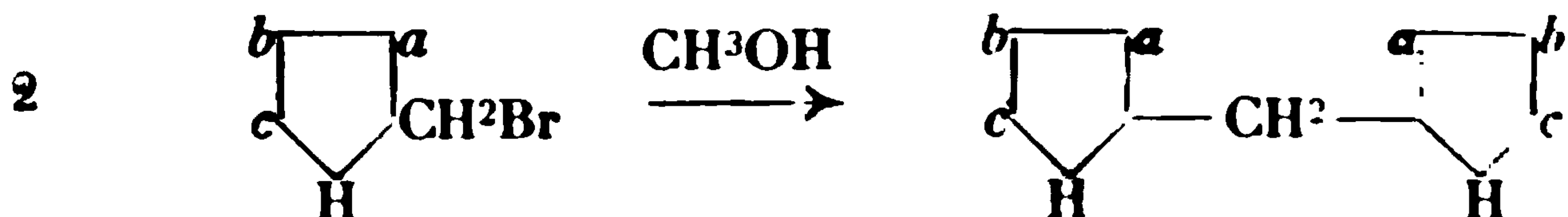


a) *Obtention de méthènes symétriques.*

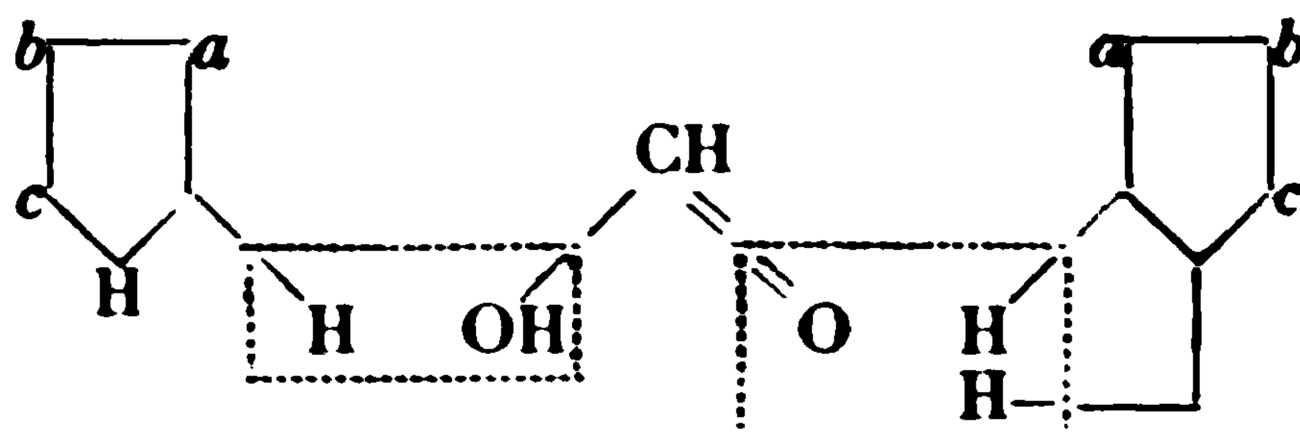
1° Par condensation avec l'aldéhyde formique, on obtient des dipyrrylméthanes :



2° Par ébullition de dérivés bromométhylés en α. au sein de l'aloool méthylique, on obtient également des méthanes

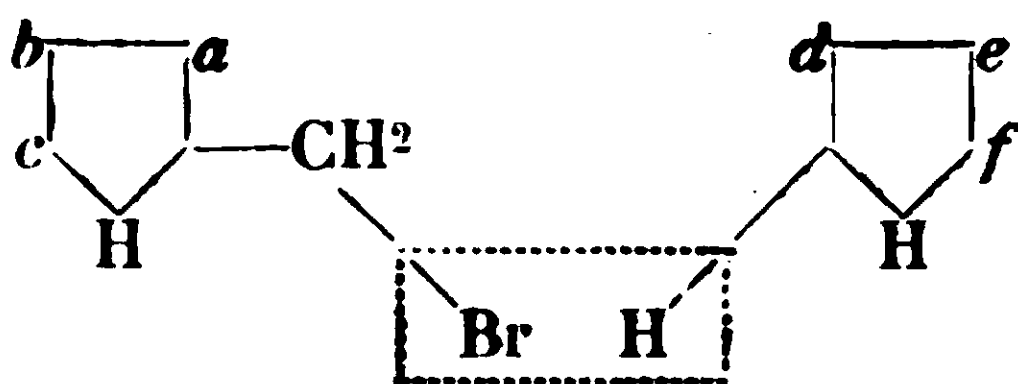


3° Par des pyrrols et l'acide formique, on obtient directement des méthènes par une réaction analogue à 1° :

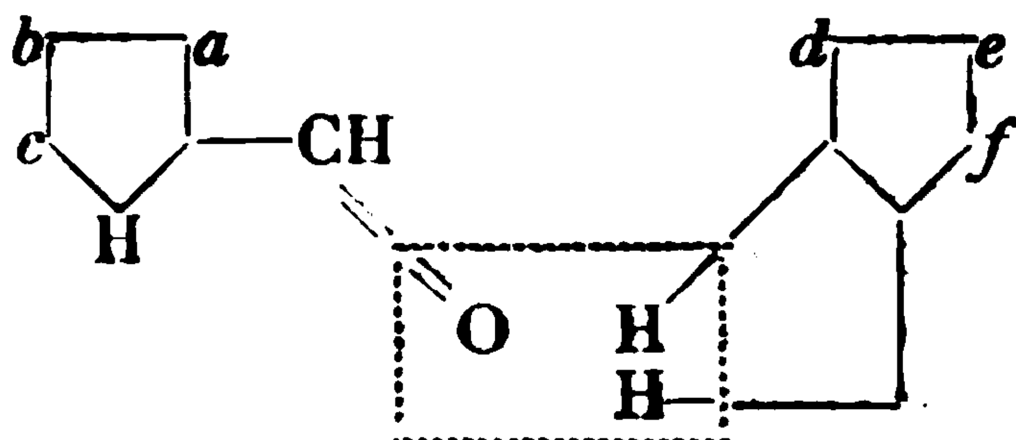


b) *Obtention de méthènes dissymétriques.*

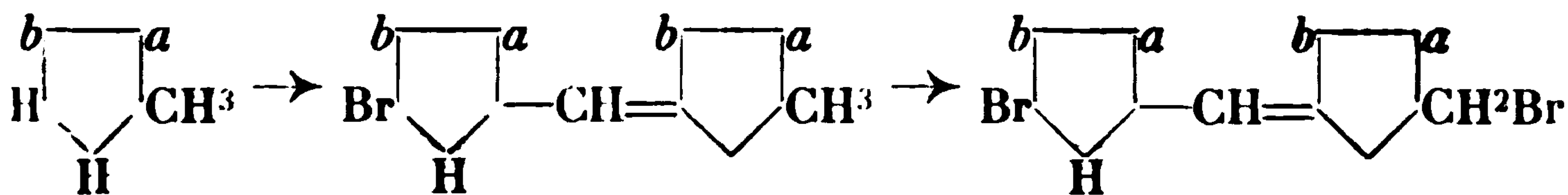
1° Un pyrrol bromé dans un groupe méthyle peut se condenser avec un pyrrol à position α libre pour donner un méthane :



2° La méthode qui est de beaucoup la plus importante consiste à condenser un pyrrol porteur d'une fonction aldéhyde en α avec un pyrrol à position α libre :



3° On peut obtenir directement des méthènes dissymétriques à partir d'un seul pyrrol. Les deux noyaux du méthène diffèrent alors, non pas par la nature, mais par l'ordre des substituants en α. Cet effet s'obtient par la bromuration de certains pyrrols trisubstitués : suivant l'action plus ou moins énergique du brome, on obtient des dérivés mono et dibromés selon les formules ci-après :



Les réactions de transformation des dipyrryhnéthènes pourraient s'envisager et existent réellement, mais jusqu'ici elles ne se sont montrées d'aucune utilité pratique pour la synthèse des porphyrines. Il y a une exception pourtant. C'est la substitution par le brome, en position α, soit d'un hydrogène nucléaire, soit d'un hydrogène dans un groupe méthyle, soit de tous les deux. Cette bromuration, bien qu'elle n'affecte pas la nature des porphyrines, dont les méthènes sont le point de départ, se trouve être d'une utilité marquée pour améliorer les rendements.

4° *Formation des porphyrines.*

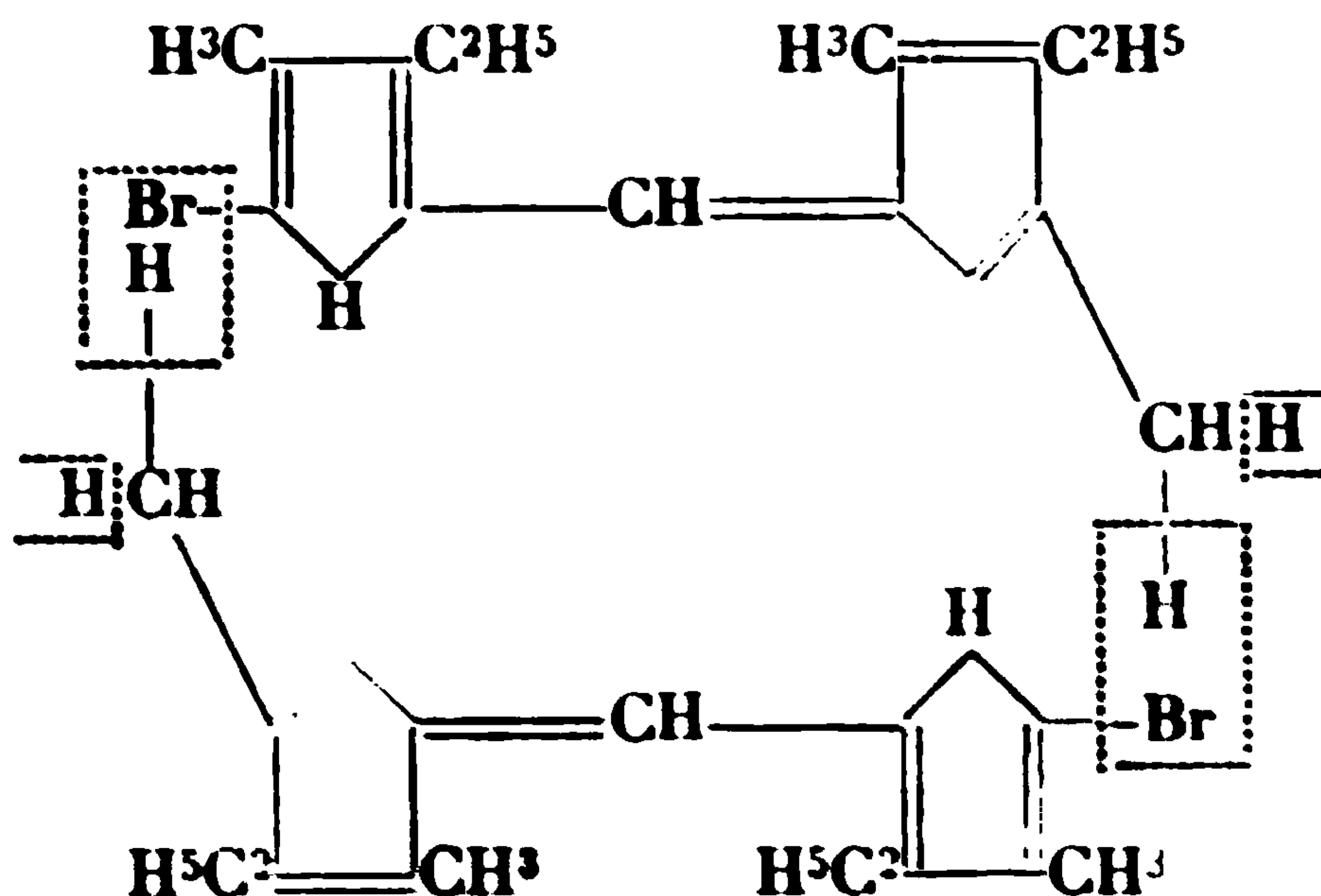
Deux noyaux pyrroliques étant soudés dans les méthènes, il ne reste plus qu'à achever l'édifice porphyrique en les soudant à leur tour deux par deux. Cette deuxième condensation semblerait devoir se produire d'une façon tout à fait analogue à la première. Il n'en est rien pourtant, les synthèses actuellement employées sont beau-

coup plus brutales eu pratique et beaucoup moins limpides dans leur mécanisme. Parmi les différentes méthodes employées, une seule est analogue aux précédentes, mais elle est mauvaise parce qu'elle ne conduit pas à des produits univoques. Elle consiste à partir d'un pyrrol dont les deux positions α sont libres (opso pyrrol) et de le chauffer avec de l'acide formique Les autres méthodes sont toutes basées sur l'emploi des dipyrrylméthènes portant un ou deux substituants carbonés en α et ne nécessitant donc aucun apport extérieur de carbone.

La première synthèse qui ait été réalisée fut obtenue par l'acide sulfurique concentré agissant sur des méthènes bromés. Cette méthode ne présente plus guère d'intérêt aujourd'hui.

Un autre procédé consiste à partir des dipyrrylméthanes carboxylés en α. On les dissout dans l'acide formique et on les soumet à un courant d'air en les maintenant vers 40°. Cette réaction est intéressante du fait qu'elle se produit avec la douceur des phénomènes biologiques. Mais, malgré les excellents rendements qu'elle donne, on ne l'applique avec fruit qu'à la synthèse de l'uroporphyrine pour laquelle elle est la seule possible puisque les températures élevées transforment ce produit en coproporphyrine. Le grand inconvénient de ce procédé est la facilité avec laquelle il conduit à des isomérisations.

Une seule méthode s'est montrée réellement satisfaisante et d'un emploi tout à fait général, c'est la *fusion succinique*. Elle consiste à mélanger le méthène ou les deux méthènes choisis avec plusieurs fois leur poids d'acide succinique et à porter pendant quelque temps à une température généralement voisine de 200°. Ainsi on obtient par exemple une molécule d'étioporphyrine aux dépens de deux molécules de méthène bromé dérivé du cryptopyrrol d'après la formule suivante :



La réaction qui se produit est assez complexe et prouve la remarquable tendance qu'ont les porphyrines à se former. Les méthènes employés (ou plutôt leurs bromhydrates, les méthènes libres donnant de moins bons résultats) portent en position α différentes combinaisons deux par deux des groupes suivants : H, Br, CH^3, CH^2Br. L'expérience montre que les substitutions bromées

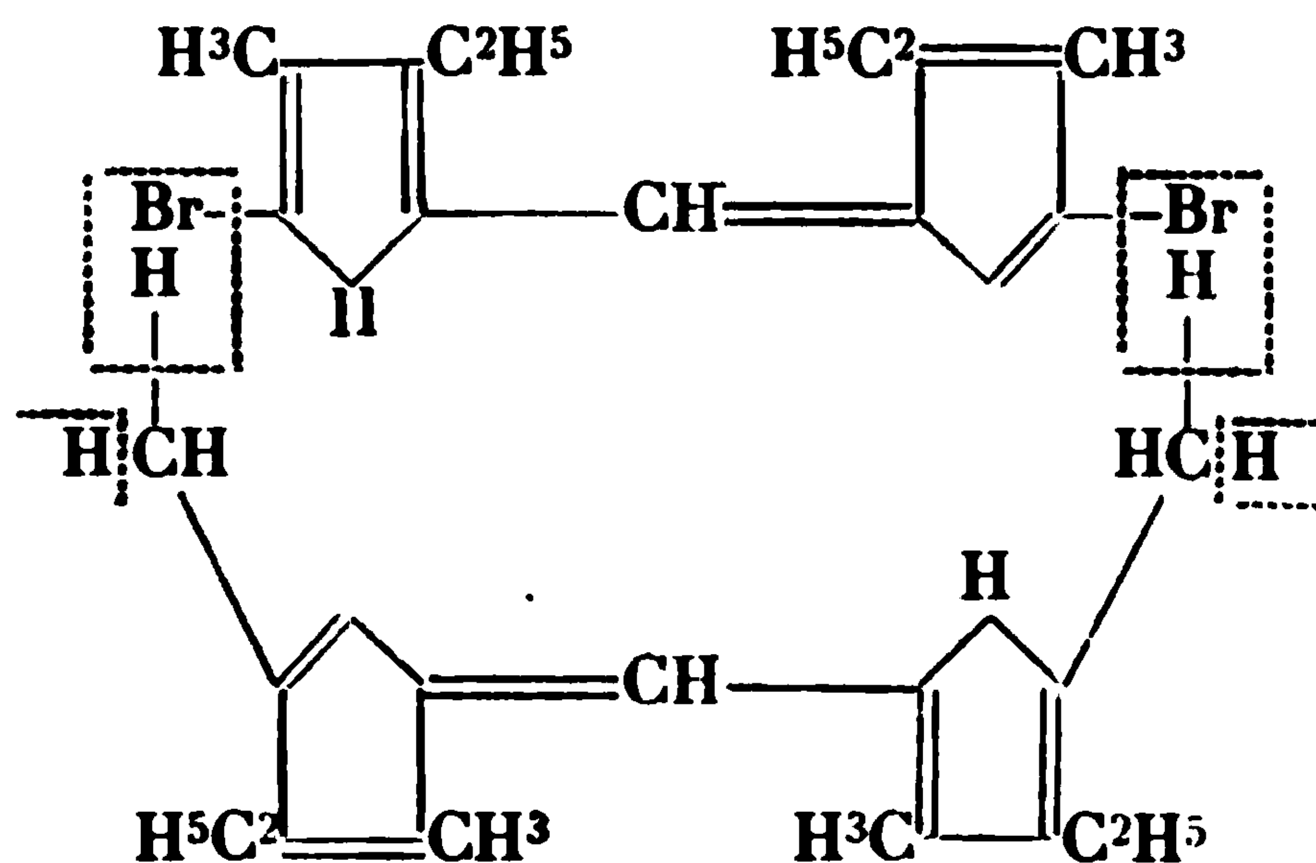
sont favorables pour le rendement. Mais puisque les porphyrines se forment souvent quand même, plus ou moins bien, que le méthène soit bromé ou non, il faut admettre qu'au sein de l'acide succinique les oxydations ou réductions nécessaires se produisent spontanément.

Il s'agit de créer entre les méthènes des ponts -CH=, dont les atomes sont fournis par un groupe CH^3 ou CH^2Br d'un méthène. Sur l'autre molécule de méthène se trouve en face de ce groupe un atome H ou Br. Il n'y a aucune combinaison qui permette le départ de tous les atomes en excédent sous forme de HBr. Il y a toujours ou excès ou défaut d'hydrogène. Il doit donc y avoir ou oxydation ou réduction au sein du mélange réactionnel.

La combinaison	H et CH^3	donne ...	6 H	d'excédent (*)	
—	H et CH^2Br	— ...	2 H	—	+ 2HBr
—	Br et CH^3	— ...	2 H	—	+ 2HBr
—	Br et CH^2Br	— ...	2 H	en défaut	+ 4HBr

Différentes conditions de symétrie président à la formation des porphyrines. Ainsi un méthène dont l'une seulement des deux positions α est occupée par un CH^3 (ou CH^2Br) peut former une porphyrine par la soudure de deux molécules identiques. Donc, en général, on ne peut obtenir ainsi que les porphyrines dont la formule possède un centre de symétrie. Le mélange de deux méthènes A et B, donnerait, en effet, lieu à la formation simultanée de trois porphyrines, celles que pourraient donner les deux méthènes séparément (A + A et B + B) et celle qui résulte de la soudure (A + B). Cette dernière pourrait être dissymétrique mais il n'est possible de la séparer des autres que dans des cas particuliers.

Les méthènes dont les deux positions α seraient simultanément occupées, soit par H (ou Br), soit par CH^3 (ou CH^2Br) ne peuvent pas former de porphyrines. Un mélange de ces deux espèces par contre donne d'excellents résultats. On a, par exemple, une étioporphyrine par le mélange suivant :



De nombreuses combinaisons sont ainsi possibles, mais on est encore limité par une condition de symétrie : il faut que l'un des

(*) 3 pour chacun des 2 ponts à former.

deux méthènes, au moins, ait ses substitutions en β symétriques. Si cette condition n'est pas remplie, deux porphyrines différentes peuvent se former suivant l'orientation relative des molécules, et on ne peut pas, en général, réussir la séparation des deux isomères ainsi obtenus.

Les rendements de cette synthèse par fusion succinique sont très variables, mais on peut dire qu'ils oscillent le plus souvent aux environs de 20 0/0. L'acide succinique n'est d'ailleurs pas le seul qui se prête à ces synthèses et le chauffage des méthènes dans un autre acide organique peut également produire un résultat.

Les quantités des porphyrines synthétiques qu'on a effectivement isolées à l'état de pureté et étudiées de près, varient entre d'assez larges limites. La précision des méthodes est telle que pour certaines porphyrines quelques centigrammes de matière ont pu suffire, mais en même temps la puissance de synthèse est telle qu'actuellement dans un laboratoire spécialement outillé et expérimenté comme l'est celui de Munich, on peut facilement obtenir certaines porphyrines par dizaines de grammes.

Le résultat des synthèses.

Le premier résultat de ces synthèses a été d'établir définitivement la constitution des porphyrines. Malgré des études analytiques extrêmement poussées, le principe même de la formule de Küster n'était pas démontré d'une façon indiscutable bien que cette formule fût la plus vraisemblable. Quant à la position exacte des chaînes latérales on n'avait encore pu formuler que de vagues hypothèses incontrôlables. Telle était la situation en 1926 lorsque les méthodes de synthèse surgirent et se montrèrent très vite d'une fécondité insoupçonnée. En moins de trois ans toutes les porphyrines connues, sauf celles qui dérivent de la chlorophylle avaient été reproduites au laboratoire par synthèse totale et c'est la synthèse qui a permis d'établir leur structure d'une façon définitive. C'est ce premier résultat général qui possède le plus grand poids au point de vue de la chimie biologique. Il y en a un autre, plus intéressant celui-là pour la chimie pure : on a pu, artificiellement, préparer de nombreuses porphyrines nouvelles, à tel point que la synthèse a largement dépassé la nature. Et voilà ce qui est remarquable : toute cette richesse en porphyrines neuves a pu se classer d'une façon parfaite et sans l'ombre d'une difficulté dans le système par le jeu des formules. On a donc pu éprouver la fécondité ou, si l'on veut, la « vérité » de ces formules, et l'on peut ébaucher une étude des relations entre les propriétés et la structure.

Voici la liste à peu près complète des porphyrines dont la synthèse a été effectuée (d'après les publications antérieures au mois de juillet 1930). Les chiffres employés ci-dessous se rapportent au numérotage des isomères qu'a proposé Hans Fischer, pour les désigner rapidement.

Etioporphyrine. — La formule fait prévoir quatre isomères. Ils ont été obtenus tous les quatre.

Le nombre des homologues n'est pas limité. On a obtenu les suivants :

Octaméthylporphine; *octaéthylporphine*; *hexaméthyldiéthylporphine*; *tétraméthyltriétylporphine* (*pyrroétioporphyrine-7*).

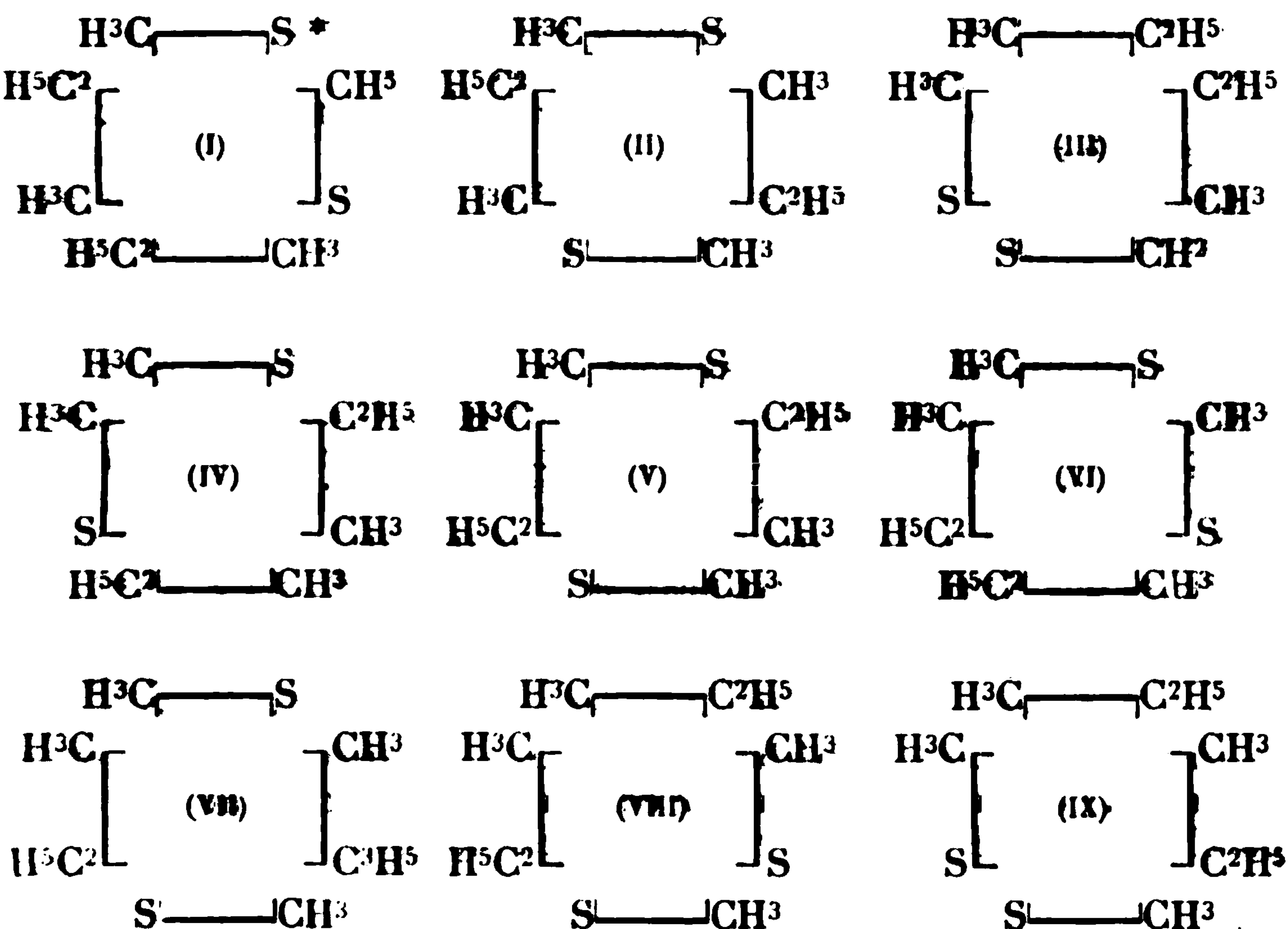
Ce dernier composé, correspondant à une pyrroporphyrine synthétique, c'est-à-dire se rangeant dans le groupe de la chlorophylle, est d'une importance particulière, et d'autres isomères vont certainement suivre à brève échéanee.

Acides monocarboniques. — La formule fait prévoir huit acides tétraméthyltriéthylporphine-propioniques. Tous les huit ont été obtenus.

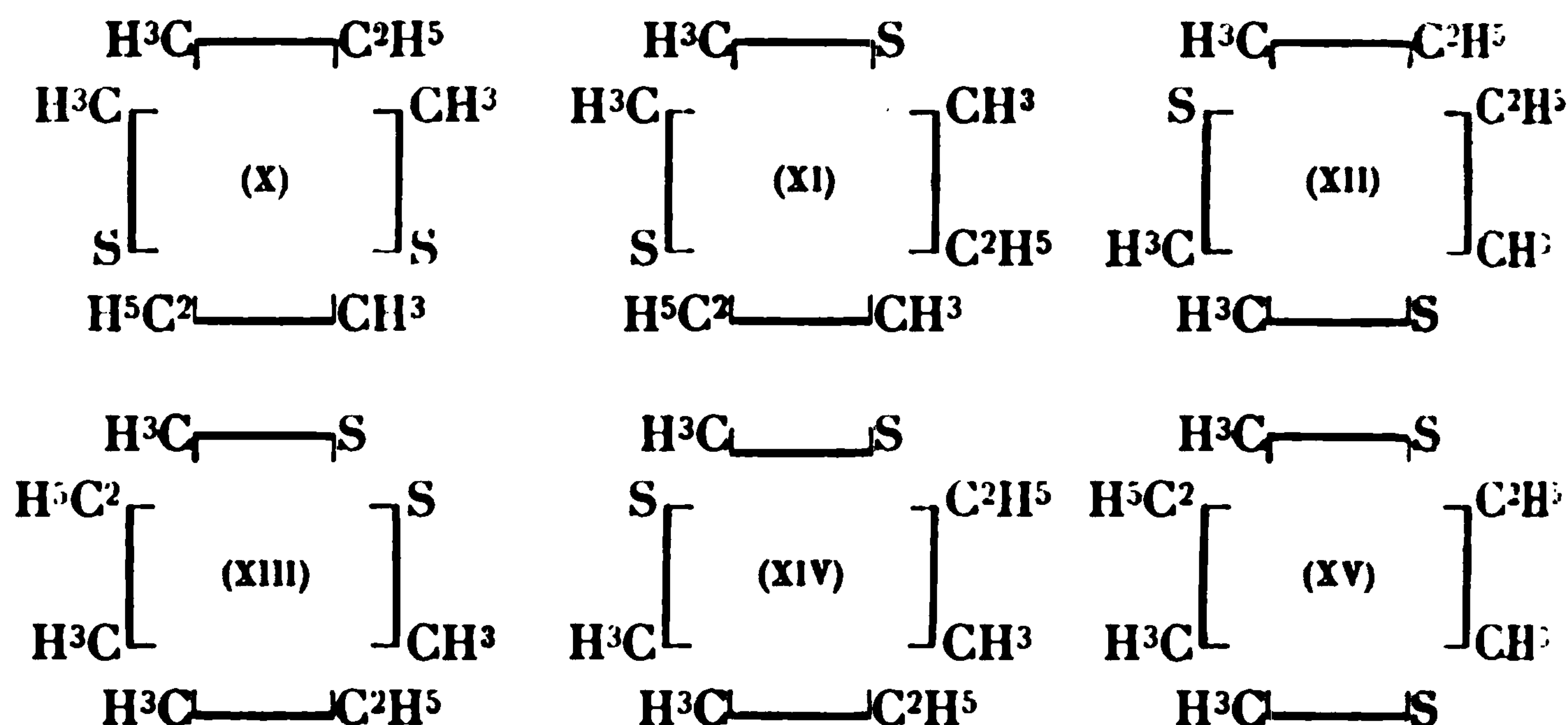
Si l'on suppose un des trois groupes éthyle remplacé par de l'hydrogène, on obtient la *pyrroporphyrine* ou l'un de ses isomères. La théorie en prévoit 24. Jusqu'ici on a obtenu les *pyrroporphyrines* 6, 18, 21, et d'autres sont sur le chantier (*).

Je citerai ici, bien qu'à la réalité ce soit un biacide, la *rhodoporphyrine* 21, qui dérive de la pyrroporphyrine si l'on remplace l'hydrogène nucléaire par un carboxyle.

Mésoporphyrines. — D'après la formule il en existe 15, dont on trouvera les formules dans le tableau ci-après. On a obtenu jusqu'ici celles qui sont numérotées 1, 2, 3, 4, 5, 9 (qui s'est montrée être identique à la mésoporphyrine naturelle), 12, 13, 14. Celles qui manquent encore sont à l'étude.



(*) La pyroporphyrine 15, identique à celle qui dérive de la chlorophylle, vient d'être obtenue, ainsi que la rhodoporphyrine correspondante.



* S = -CH²CH²COOH

Deutéroporphyrines. — Ces corps présentent la même symétrie que les mésoporphyrines et le même nombre d'isomères. On a fait par synthèse 5 et 9 (la « naturelle »).

Triacide. — Ce groupe n'ayant pas jusqu'ici attiré l'attention, on n'a préparé qu'un seul représentant, le numéro 7.

Coproporphyrine. — La symétrie étant la même que celle des étioporphyrines, il doit y avoir quatre porphyrines tétracides. De nombreuses synthèses, dans des conditions très variées, ont permis d'en obtenir quatre et quatre seulement, parmi lesquelles se trouvent les deux qu'on rencontre dans la nature.

Etant donné leur importance physiologique, on a également préparé des homologues, les acides tétraéthylporphine-tétrapropioniques 1, 2 et 4.

Uroporphyrine. — Malgré la stabilité relativement faible de ces corps on a également pu en obtenir par synthèse. C'est l'uroporphyrine 2, isomère de la naturelle, qui a été préparée.

L'ensemble de ces résultats montre qu'on peut ainsi obtenir un nombre illimité de porphyrines dont les chaînes latérales sont des groupes méthyle, éthyle ou acide propionique. Quand on a essayé d'appliquer les mêmes méthodes à d'autres fonctions, on a eu des déboires. Déjà les méthènes ayant un atome d'hydrogène en β donnent de moins bons rendements en porphyrines (par exemple synthèse des deutéroporphyrines), et les essais effectués avec des substituants tels que Br, $COOC^2H^5$, $COCH^3$, ou des groupes non saturés, ont conduit à de nombreux échecs. A vrai dire, on a quand même fini par obtenir directement une acétylpyrroporphyrine (numéro 8) et une carbéthoxyporphyrine (numéro 8), mais on a renoncé à l'espoir de réussir par cette voie la synthèse de la protoporphyrine. On y est arrivé par un autre chemin.

5° *Transformation des porphyrines.*

N'ayant pas réussi la synthèse directe à partir des méthènes à groupe vinyle, on s'est attaqué au problème d'introduire ces groupes vinyle dans une porphyrine déjà formée. Le point de départ logique

était la deutéroporphyrine 9, dont la synthèse avait été réalisée. Voici le chemin suivi :

On a pu introduire, à la place de l'hydrogène nucléaire, deux groupes acétyle par une synthèse de Friedel et Crafts. En réalité cette synthèse ne réussit pas avec la porphyrine elle-même, mais avec la deutéro-hémine, son sel complexe de fer. L'agent de condensation employé a été le chlorure stannique, le réactif l'anhydride acétique. Les rendements dépassent 80 0/0.

On a ainsi obtenu la diacétyldeutéroporphyrine, puis par le même procédé deux acétylpyrroporphyrines (dérivées de 21 et de la naturelle).

La deuxième étape a consisté à réduire les fonctions cétoniques. Après quelques tâtonnements on y est arrivé par un réactif un peu surprenant : la potasse alcoolique. On a ainsi obtenu une hématoporphyrine rigoureusement identique à celle qui dérive de l'hémoglobine. Ainsi était démontrée la nature secondaire des fonctions alcool qu'elle contient. Elle était indiscutable pour des produits dérivant de cétones.

Ce succès fut un retentissant triomphe. Il ne restait plus, en effet, qu'à répéter des expériences connues pour arriver à l'hémine : déshydratation par chauffage dans le vide pour obtenir la protoporphyrine (qui s'est également montrée identique au produit naturel) et introduction du fer pour aboutir à l'hémine. Ainsi était achevé le chef-d'œuvre mémorable, la synthèse totale du groupement prosthétique de l'hémoglobine, en automne 1928, 2 ans 1/2 après l'obtention de la première porphyrine synthétique.

Mon exposé n'a pas épuisé entièrement les travaux synthétiques sur les porphyrines. Mais toutes les autres questions abordées se trouvent encore en pleine évolution. Aucune n'est arrivée à son magnifique couronnement comme celle de l'hémoglobine et de ses dérivés. Je me contenterai donc d'indiquer brièvement quelques directions :

1° La synthèse des porphyrines dérivées de la chlorophylle est tout près d'être réalisée, comme le font prévoir les résultats déjà indiqués ;

2° De nombreuses études se font sur les propriétés des porphyrines et sur leurs transformations chimiques. Déjà actuellement bien des porphyrines nouvelles ont été obtenues par variation des fonctions que portent les chaînes latérales. Je n'en citerai qu'un seul groupe : des porphyrines à fonction alcool tertiaire ont été préparées par l'application aux éthers-sels de la réaction de Grignard ;

3° D'autres réactions, tout en respectant l'édifice tétrapyrrolique, produisent des changements plus profonds qui semblent affecter le noyau porphine. On a ainsi obtenu des composés qui ne sont plus des porphyrines, mais qui en sont proches parents, par exemples ceux qui portent le nom de *chlorines*. Les chlorines, ainsi que les rhodines et les verdines sont d'importants dérivés de la chlorophylle et leur étude représente une importante étape vers l'éclaircissement complet de sa structure.

HISTORIQUE.

Pour terminer, nous allons esquisser un rapide aperçu sur l'historique de la question.

Le premier grand pionnier dans l'étude des porphyrines et surtout dans celle de la chlorophylle, a été Willstätter, qui a abandonné ces questions vers 1916. A cette époque différents chimistes s'y étaient attaqués avec une grande ardeur, parmi lesquels on remarque surtout Küster, Piloty et Hans Fischer. Ce dernier eut vite fait de dépasser tous les autres.

Le mélange des pyrrols, produits de désintégration réductrice des porphyrines, était connu depuis longtemps. Leur séparation et leur étude précise fut l'œuvre des quatre chimistes cités et se place entre 1910 et 1914. C'est surtout à Küster qu'on doit l'étude de la désintégration oxydante des porphyrines, à Piloty la découverte des pyrrols acides, à Fischer l'isolement du cryptopyrrol (1912) et l'étude précise de l'hémopyrrol et de l'opsopyrrol.

Les synthèses de ces pyrrols ont été réalisées à peu près à la même époque. La première est due à Knorr (1911). C'est celle du cryptopyrrol, qui n'a été isolé des produits naturels que l'année suivante. Puis vint celle de l'hémopyrrol par Piloty (1912). A partir de ce moment, c'est Hans Fischer qui tient nettement la tête du progrès. Il réalise la synthèse du phyllopyrrol (1912), puis dans les années d'après-guerre, celle de l'opsopyrrol et des quatre acides pyrroliques correspondants. Aux premières synthèses s'ajoutent ensuite d'autres méthodes qui aboutissent en 1927 et 1928 à des procédés réellement pratiques et économiques.

L'obtention des dipyrrylméthènes est ébauchée en 1914 par Piloty à partir des méthanes et en même temps par Fischer par synthèse directe. La méthode très générale d'obtention de méthènes dissymétriques par les aldéhydes date de 1923 (Fischer).

La synthèse des porphyrines est l'œuvre de Hans Fischer exclusivement. C'est en 1926 qu'il publia le premier résultat, l'obtention de l'étioporphyrine. Ensuite viennent coup sur coup d'autres étioporphyrines, des méso-, copro-, uroporphyrines, la mésoporphyrine naturelle (1927), la deutéroporphyrine (1928) et finalement la protoporphyrine et l'hémine (1928). A partir de ce moment, c'est l'étude analytique et synthétique de la chlorophylle qui occupe le premier plan et qui a déjà conduit à plusieurs synthèses intéressantes dans cet ordre d'idées.

En terminant ce rapide exposé, je tiens à adresser l'hommage de ma profonde admiration à l'éminent professeur que j'ai eu l'honneur d'appeler mon maître.

BIBLIOGRAPHIE.

Synthèse des pyrrols.

KNORR, *Ann. Lieb.*, 1886, t. **236**, p. 317.
KNORR et LANGE, *D. ch. G.*, 1904, t. **35**, p. 2998.
KNORR et HESSE, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 2758.
WILLSTÄTTER, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3707.
PILOTY, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 2586.
— — 1912, t. **45**, p. 3749.
— *Ann. Lieb.*, 1915, t. **407**, p. 34.
HANS FISCHER et BARTHOLOMÄUS, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3314.
— — — 1912, t. **45**, p. 466.
— ZERWECK, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1942.
— SCHNELLER, ZERWECK, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 2390.
— ZERWECK, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 519.
— WEISS, SCHUBERT, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1194.
— SCHUBERT, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1202.
— WEISS, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 602.
— SCHUBERT, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 610.
— WALACH, *D. ch. G.*, 1925, t. **58**, p. 2818.
— TREIBS, *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 377.
— SCHEYER, *Ann. Lieb.*, 1923, t. **434**, p. 237.
— NENITZESCU, *Ann. Lieb.*, 1924, t. **439**, p. 175.
— SCHEYER, *Ann. Lieb.*, 1924, t. **439**, p. 185.
— KLARER, *Ann. Lieb.*, 1925, t. **442**, p. 1.
— NENITZESCU, *Ann. Lieb.*, 1925, t. **443**, p. 113.
— WALACH, *Ann. Lieb.*, 1926, t. **447**, p. 39.
— KLARER, *Ann. Lieb.*, 1926, t. **447**, p. 48.
— HALBIG, *Ann. Lieb.*, 1926, t. **447**, p. 123.
— WALACH, *Ann. Lieb.*, 1926, t. **450**, p. 109.
— ZEILE, *Ann. Lieb.*, 1928, t. **462**, p. 210.

Synthèse des porphyrines.

Articles d'ensemble :
HANS FISCHER, *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 2611.
— *Naturwiss.*, 1929, t. **17**, p. 611.
Mémoires originaux :
I. HANS FISCHER et KLARER, *Ann. Lieb.*, 1926, t. **448**, p. 178.
II. — HALBIG, — t. **448**, p. 193.
III. — TREIBS, — t. **450**, p. 132.
IV. — HALBIG, — t. **450**, p. 151.
V. — LINDNER, *Zeit. physiol. Ch.*, t. **161**, p. 1.
VI. — WALACH, *Ann. Lieb.*, t. **450**, p. 164.
VII. — KLARER, — t. **450**, p. 181.
VIII. — ANDERSAG, — t. **450**, p. 201.
IX. — HALBIG et WALACH, *Ann. Lieb.*, 1927, t. **452**, p. 268.

X. HANS FISCHER et HEISEL, *Ann. Lieb.*, t. **457**, p. 83.
XI. — TREIBS, — t. **457**, p. 209.
XII. — ANDERSAG, — t. **458**, p. 117.
XIII. — STANGLER, — t. **459**, p. 53.
XIV. — GROSSELFINGER et STANGLER, *Ann. Lieb.*, 1928, t. **461**, p. 221.
XV. — STURM et FRIEDRICH, *Ann. Lieb.*, t. **461**, p. 244.
XVI. — WASENEGGER, *Ann. Lieb.*, t. **461**, p. 277.
XVII. — LAMATSCH, — t. **462**, p. 240.
XVIII. — STANGLER, — t. **462**, p. 251.
XIX. — FRIEDRICH, LAMATSCH et MORGENROTH, *Ann. Lieb.*, t. **466**, p. 147.
XX. — KIRSTAHLER, *Ann. Lieb.*, t. **466**, p. 178.
XXI. — BÄUMLER, — t. **468**, p. 58.
XXII. — ZEILE, — t. **468**, p. 98.
XXIII. — PLATZ et MORGENROTH, *Zeit. physiol. Ch.*, 1929, t. **182**, p. 265.
XXIV. — SCHORMÜLLER, *Ann. Lieb.*, 1929, t. **473**, p. 211.
XXV. — WEICHMANN et ZEILE, *Ann. Lieb.*, t. **475**, p. 241.
XXVI. — KIRRMANN, *Ann. Lieb.*, t. **475**, p. 266.
— — KIRRMANN, *C. R.*, t. **189**, p. 467.
XXVII. — PLATZ, HELBERGER et NIEMER, *Ann. Lieb.*, 1930, t. **479**, p. 26.
XXVIII. — BERG et SCHORMÜLLER, *Ann. Lieb*, t. **480**, p. 109.
XXIV. — HELBERGER, *Ann. Lieb.* t. **480**, p. 235.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 JUILLET 1930.

Présidence de M. JAVILILER. *ancien vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

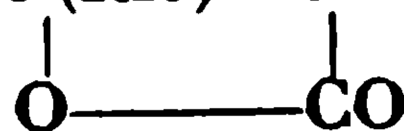
MM. Marcel DAVID, Raymond KLING, Henri DEBONO.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Traité de Biocolloïdologie, de W. KOPACZEWSKI (*Editeur* : GAUTHIER-VILLARS et Cie).
L'électro-acoustique, de P. DAVID (*Editeur* : HERMANN et Cie).
Les ondes électriques de très courtes longueurs et leurs applications, de C. GUTTON (*Editeur* : HERMANN et Cie).
La coloration du caoutchouc, de F. JACOBS.
Annuario delle Reale Academia d'Italia.
Sur les expériences concernant la détermination du rubidium dans la mer Noire. — Zur frage über den mikrochemischen Nachweis des Rubidium. — Radiumgehalt einiger Nahrungsmittel. — Uber einige tripelverbindungen von Bromgold und Rubidium mit Bromiden anderer Metalle, de E. S. BURKSER.
Le problème européen et sa solution, de Edward A. FILENE (*Editeur* : PAYOT).

Observations relatives aux iodures d'ammonium quaternaires dérivés de l'éther iodacétique.

M. FREUNDLER, M. PIAUX et Mlle PILAUD ont repris, il y a deux ans, l'étude des composés bétaïniques du type $C^6H^5N(RR')—CH^2$, dans



le but d'étudier, d'une part, l'isomérie de l'azote pentavalent, et d'autre part, l'action de la lumière sur des complexes bétaïniques iodés du type de celui qui paraît exister dans les cellules du *Laminaria flexicaulis*. Une première publication (Piaux, *Compte-Rendus Acad. des Sciences*, t. **190**, p. 645; 1930) a relaté la préparation et les propriétés de quelques bétaïnes et des iodures quaternaires qui

les fournissent par action de l'oxyde d'argent (Lauth, Wedekind, Wilistaetter).

La présente communication a trait à des observations faites au cours de ce travail et relatives à la formation du pourpre stannoso-argentique par action de la lumière sur les solutions de bétaïnes contenant de l'argent colloïdal, et à des oscillations rythmiques qui se produisent lors de la combinaison de la méthyléthylaniline avec l'éther iodacétique. Ces phénomènes rappellent dans une certaine mesure ceux observés antérieurement chez les *Laminaires* (iode dissimulé, production d'étain volatil) et chez les *Chlora perfoliata* (épanouissement rythmique de la corolle).

Assemblée générale.

La Société chimique de France s'est réunie en Assemblée générale, le 21 mai 1930 à 20 h. 30, pour entendre une Conférence de M. le Professeur Barger, de l'Université d'Edimbourg, sur *La thyroxine et les autres hormones.*

Le texte de cette très intéressante Conférence paraitra dans le *Bulletin.*

Le lendemain soir, la Société Chimique recevait M. le professeur Barger, ainsi que M. le Conseiller de l'Ambassade d'Angleterre, à un banquet à l'Hôtel Lutétia. Les présidents de la Société de Chimie-physique, de la Société de Chimie biologique, de la Société de Chimie industrielle étaient nos hôtes.

A la fin de ce banquet, les discours suivants furent prononcés :

par M. Delépine, président de la Société chimique de France :

Monsieur le Conseiller de l'Ambassade d'Angleterre,
Mesdames,
Messieurs,

En présidant pour la deuxième fois le banquet de la Société chimique de France, ma pensée se reporte à l'année dernière ; nous ne nous doutions pas que nous étions à la veille d'un événement des plus douloureux pour notre Société et pour la Chimie française. Peu de jours après, nous perdions notre Président d'Honneur, Charles Moureu. Si tant d'autres ont rendu de légitimes hommages au mérite scientifique hors pair de Moureu, il est de notre devoir de dire une fois de plus qu'il fut pour la Société un animateur inégalable, dont l'impulsion bienfaisante se fait toujours sentir. Presque aussitôt, nous perdions également un autre président, Lindet, dont le passage dans la Société fut des plus marquants.

Je m'excuse de jeter une ombre de deuil sur cette brillante réunion.

Cher monsieur Barger, nous vous sommes infiniment reconnaissants du plaisir que vous avez procuré aux membres de la Société chimique et de la Société de Chimie biologique, en venant les entretenir de vos magnifiques recherches. Grâce à des travaux comme les vôtres, nous sentons que l'inconnu de la biologie cède peu à peu du terrain à la certitude; on se demande, ou plutôt on ne se demande plus, après vous avoir écouté, si les phénomènes les plus complexes de la biologie ne se résoudront pas en équations chimiques tout aussi justes que celles de la Chimie organique pure. Vous nous avez, à cet égard, ouvert des ambitions illimitées.

Ce n'est d'ailleurs pas d'aujourd'hui que vous vous intéressez aux problèmes de la nature et que vous fûtes amené vers les plus compliqués, tels que ceux dont vous nous avez apporté hier de si élégantes et de si convaincantes solutions. En 1902, si je ne me trompe, alors que vous étiez à l'Institut botanique de Bruxelles, vous vous occupiez d'un glucoside plutôt singulier de la saponaire officinale, qui bleuit par l'iode, tout comme le vulgaire amidon. Il y avait là de quoi intéresser un esprit curieux. Ce premier souvenir évoqué, vous m'excuserez si je ne puis vous suivre au cours de vos succès. Les principes de l'ergot de seigle, les substances du type adrénaline, l'yohimbine, l'aconitine, l'ésérine, l'hordénine, la carpaïne, la galégine, la thyroxine, etc., vous ont livré la plupart des secrets de leurs constitutions. La Pharmacologie vous doit des progrès considérables, souvent définitifs.

La Société chimique a été heureuse que vous ayez, de si loin, répondu à son appel, pour nous exposer un fragment de vos plus retentissantes découvertes. Nos auditeurs en ont été charmés; les lecteurs de notre *Bulletin* ne le seront pas moins, en goûtant votre brillante conférence.

Nos sentiments de gratitude vont aussi à Monsieur l'Ambassadeur d'Angleterre qui a bien voulu déléguer à notre banquet monsieur le Conseiller Commercial de l'Ambassade, Monsieur Gahill.

Monsieur le Conseiller, nous vous prions de transmettre nos remerciements à Son Excellence. Elle peut être convaincue que l'intérêt qu'elle témoigne à la Société chimique nous touche profondément; nous nous félicitons de l'occasion qui nous est ainsi offerte de manifester publiquement l'estime affectueuse que notre nation et nos savants ont pour votre pays et vos savants compatriotes; nos amitiés réciproques ne peuvent que s'accroître du fait de réunions comme celle-ci.

Nous nous réjouissons d'avoir au milieu de nous nos collègues délégués par les Sociétés sœurs de la nôtre ou par leurs syndicats ou associations.

M. le professeur Darmois, président de la Société de Chimie physique; M. Jean Faure, président du Syndicat des fabricants de produits pharmaceutiques; M. Gall, président de la Société de Chimie industrielle; M. le professeur Javillier, président de la Société de Chimie biologique; M. Lefèvre, président de la Société de pharmacie de Paris; M. le professeur Grimbert, secrétaire général de cette même Société; M. Marillier, vice-président de l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie; M. le

professeur Perrot, président de la Société des Experts chimistes; M. Waché, président de l'Association des Chimistes de l'industrie textile. Nous les remercions d'avoir si cordialement répondu à notre invitation.

Nous sommes heureux de voir aussi parmi nous les éminents chefs d'industrie qui, à leur amitié, savent bien souvent joindre les bienfaits de la générosité. Je salue MM. Camille Poulenc, Justin Dupont, MM. de Laire fils, M. de Kapp-Herr, et j'ai le devoir de vous signaler parmi de nombreux excusés, MM. Duchemin et Jean Gérard.

C'est avec plaisir que j'ai vu M. le Doyen Radais, de la Faculté de Pharmacie, venir se joindre à nous pour fêter notre éminent collègue de l'Université d'Edimbourg. Vous me permettrez aussi de signaler la présence amicale de l'illustre physicien Jean Perrin et du non moins illustre biologiste M. Gley.

Enfin, nous sommes flattés d'avoir à notre table nombre de dames qui sont venues égayer de leur présence gracieuse ce banquet, qui leur doit certainement le meilleur de son charme. Et pour clore, je réunis tous nos hôtes de ce soir dans un même sentiment de reconnaissance pour avoir bien voulu venir si nombreux fêter notre conférencier annuel.

D'ordinaire, cette réunion est une occasion de présenter une sorte de bilan de l'activité de la Société au cours de l'année passée. Nous n'avons rien à en dire, si ce n'est que les conférences spéciales sur la valence que nous avions commencées l'année dernière ont été presque toutes données et qu'elles ont eu le plus vif succès. Notre *Bulletin* conserve ses dimensions et son intérêt; le nombre de nos membres s'accroît toujours; les augmentations de cotisations ont été acceptées sans aucun dommage pour les ressources de la Société. L'Etat continue à nous accorder le concours financier indispensable à l'accomplissement de notre documentation; nous avons même l'espoir que sa subvention s'accroîtra légèrement.

Inutile d'ajouter que notre prospérité a toujours comme supports l'infatigable ardeur de notre secrétaire général, M. Ernest Fourneau, et le non moins grand dévouement de notre rédacteur en chef, M. Marquis. Grâce à eux, nous nous efforçons de rendre à la Science chimique les services qu'elle est en droit d'attendre de notre Société.

Tout ce qui concourt au développement de la Chimie nous est cher et à cet égard, nous devons signaler une nouvelle marque d'intérêt du Comité des Industries chimiques, qui vient de créer des subventions éventuellement remboursables. Vous avez mis Messieurs les industriels, à la disposition des moins fortunés, des ressources qui doivent leur permettre de surmonter les difficultés matérielles des débuts dans la voie de la recherche chimique, lors d'une période nécessairement improductive. Vous avez entouré vos prêts de formules libérales dont vous devez être remerciés autant que du prêt lui-même. Universitaire, je vous félicite de grand cœur du bel exemple que vous donnez.

Mais quand on est en train de recevoir, on se sent encouragé à demander, et ceci me conduit de façon toute naturelle, à exprimer

ici, entre collègues, quelques réflexions sur les conditions du développement de la recherche scientifique. Vous m'excuserez si je redis inutilement des paroles trop souvent entendues.

Ce n'est pas tout de pourvoir au peuplement de nos laboratoires; il faut que ceux-ci aient les ressources nécessaires au travail : il faut des bibliothèques, des emplacements spacieux, des appareils, des produits, des organes de publication de plus en plus parfaits, etc. Or, il n'est pas certain que nous ayons, en monnaie actuelle, l'équivalent d'avant 1914, alors que les recherches sont, en général, plus délicates et plus coûteuses, toutes proportions gardées, qu'autrefois. Il n'y a pas d'argutie qui tienne devant cette constatation: le manque des ressources paralyse le progrès.

Il y a quelques mois, un de nos éminents sénateurs, d'ailleurs chimiste, nous apportait la bonne nouvelle que les pouvoirs publics étaient tout disposés à consacrer des sommes importantes à l'expansion de la production intellectuelle et il nous demandait de préciser nos désirs; nous venons d'exprimer un besoin bien net : qu'on rétablisse au moins les ressources d'un passé déjà par lui-même trop peu favorisé.

Ce serait faire œuvre utile aussi que de subventionner certaines publications, même non documentaires, principalement les traduction des ouvrages qui traitent d'idées ou d'applications nouvelles nées hors de chez nous; par subventionner, j'entends rétribuer convenablement le traducteur. Il ne serait probablement pas difficile de constituer le Conseil qui jugerait de l'opportunité de telle ou telle traduction, et fixerait la rétribution. Au fond, le but de nos conférences est d'apporter un peu d'enseignement mutuel, mais ce ne peut être que d'une façon partielle.

En parlant d'une sorte de Conseil des Sciences, il me revient une lubie qui effleura mon esprit autrefois. Imaginez que ce Conseil détienne un revenu sérieux et permanent, avec latitude de le partager entre les laboratoires, dans la mesure où ceux-ci ont eu la chance d'être productifs, et par partage, j'entends non pas une distribution pour le seul fonctionnement des laboratoires, mais aussi de l'argent versé, en dehors de leurs traitements, à ceux qui les ont fait prospérer, je crois pouvoir affirmer que vous assisteriez à un essor certain des travaux scientifiques et, en tous cas, à leur juste récompense.

Bien des objections peuvent s'élever contre ce moyen de développer la recherche scientifique ; je crois pourtant qu'il serait efficace. On a souvent parlé de propriété intellectuelle dans le domaine des découvertes ayant des applications; on discute les moyens de faire retourner aux inventeurs par l'exploitant, une partie de ses bénéfices, en oubliant que des lignées entières se trouvent à la base de chaque invention et que le problème, à des exceptions rarissimes près, aboutirait à des solutions fort embarrassantes. En récompensant presque aussitôt sa naissance la production scientifique, sans se préoccuper de savoir si l'industrie s'en servira, tôt ou tard, vous hâteriez tout simplement l'heure d'une rétribution souvent impossible, et toujours ajournée, dans l'état actuel.

Mais j'ai abusé de votre patience. Accusez-en la fatale coutume

qui veut des discours après les banquets, au grand désespoir de ceux qui les président. Vous ne m'en voudrez pas, je l'espère, si j'ai exposé des idées peut-être saugrenues sur la situation des savants, au nombre desquels les chimistes ont une place toute marquée.

En souhaitant à nos membres des succès toujours plus grands dans leurs recherches pour le plus grand bien du progrès social, je lève mon verre en l'honneur de nos hôtes et de notre illustre et brillant conférencier.

par M. GALL, président de la Société de Chimie Industrielle :

Mesdames,
Messieurs,

La Société de Chimie Industrielle est très sensible à l'honneur que vous lui avez fait en conviant son Président à votre Réunion qui est, pour elle, une précieuse occasion de voir se resserrer les liens qui l'unissent à la Société Chimique de France.

Des circonstances comme celle-ci me font apprécier davantage encore les sentiments auxquels a obéi Paul KESTNER pour créer, en pleine guerre, un groupement qui devait permettre de développer les activités dans l'ordre de la Chimie industrielle et, vous savez quel large appel il avait fait pour cela aux représentants de la Science pure.

Certes, une tentative intéressante avait été faite auparavant et les Congrès de Chimie appliquée auxquels se consacrait avec tant de dévouement notre ami regretté Léon Lindet avaient déjà appelé l'attention sur la nécessité d'un rapprochement intime entre la Science et l'Industrie.

Si je me reporte encore un peu plus loin dans le passé et, c'est là hélas, le fâcheux privilège que me donne mon âge, je retrouve le souvenir des réunions du Comité de Rédaction des suppléments au Dictionnaire de Wurtz pour lesquels un si large appel fut fait par la Science aux représentants de l'Industrie Chimique. Vous savez quel en fut le résultat.

Je n'ignore pas que certains considèrent cette forme de publications comme un peu ancienne, mais aucun de nous ne sera ingrat en méconnaissant les services qu'elles ont rendu à tous les Chimistes, je m'en voudrais de ne pas profiter d'une réunion comme celle-ci pour demander qu'on examine si une œuvre de cette nature ne pourrait pas être tentée à nouveau et s'il ne se trouverait pas parmi vous un groupe de savants dévoués, pour nous donner une édition digne de l'époque actuelle.

Je n'oublie pas, Messieurs, que nous pouvons espérer que bientôt les diverses branches de la Chimie, science pure ou chimie appliquée, devront trouver un abri digne d'elles dans la maison pour laquelle tant de bonnes volontés se sont réunies et qui va permettre la réalisation qui fut si chère à notre fondateur Paul KESTNER.

Vous savez combien son collaborateur du début, Jean Gérard, s'est dévoué à cette œuvre dont il est permis de dire qu'elle est près d'aboutir et aurait dû aboutir depuis longtemps si nous n'avions rencontré quelques obstacles d'ordre administratif qui doivent céder devant les excellentes raisons que le Comité de la Chimie a pu produire.

Vous n'ignorez pas également que cette œuvre, dont on posait solennellement la première pierre il y a 3 ans, s'est trouvée dépossédée du terrain qui lui avait été attribué officiellement et indemnisée par la loi qui s'imposait en présence des réclamations formulées à juste titre.

Mais si l'indemnité a été accordée par la loi, elle n'a pas encore été répartie par le Gouvernement.

Vous savez que sur la suggestion du Président de la Maison de la Chimie, M. Painlevé, le Comité a acquis l'hôtel de la Rochefoucault d'Estissac, situé rue Saint-Dominique, établi sur un très beau terraiu qui permet l'accomplissement des projets du Comité, soit la création de salles de réunions, de bibliothèques, etc...

Le Gouvernement, en faisant voter la subvention de 15 millions a exposé qu'il convenait d'en affecter trois à l'établissement d'un Foyer universitaire et jusqu'ici, il n'a pas été possible de bien déterminer, malgré l'extrême bonne volonté de la Maison de la Chimie, la part revenant à ce Foyer universitaire qui se trouve, en somme, bénéficiaire de par la loi d'un cinquième de la subvention.

Des négociations actives se poursuivent à la grande confusion du Comité qui se sent responsable vis-à-vis des souscripteurs étrangers qui ont si largement répondu à son appel et nous avons hâte que d'un moment à l'autre on puisse nous annoncer la fin des difficultés et le commencement des constructions.

A ce moment, Messieurs, la Société Chimique de France trouvera l'accueil dont elle est digne et qui permettra un contact plus fréquent et plus intime entre la Science pure et la Science appliquée pour le plus grand bien des adhérents de la Chimie industrielle qui n'oublient pas les services éminents rendus par tous les savants qui ont porté dans notre pays, la Science à un si haut degré.

Je suis heureux de lever mon verre en leur honneur.

par M. Javillier, président de la Société de Chimie biologique :

Mon cher Président, Mesdames, Messieurs,

Je disais hier, à l'issue de la remarquable conférence de M. le Professeur Barger, l'empressement qu'avait mis la *Société de Chimie biologique* à s'associer, en cette occasion, à la *Société Chimique de France.*

Cet empressement connaissait, en vérité, deux causes. L'une réside en notre conviction que — s'il est utile qu'à chacune des disciplines chimiques corresponde une Société autonome, qu'il existe de multiples foyers d'activité, des sources nombreuses d'initiative, des organes spécialisés, — il est non moins utile de rappro-

cher des chercheurs qui travaillent suivant des idées directrices différentes, appliquent des techniques qui leur sont particulières, visent à des buts distincts. Il est utile de les rapprocher pour que se précisent les raisons d'estime et de confiance et que, de ce rapprochement, naissent, pour le plus grand bien de la Science et de ses applications, les possibilités d'accord et de collaboration.

Déjà dans une circonstance analogue (elle se distinguait de celle-ci par le moindre mérite du conférencier — et ceci n'est désobligeant pour personne, puisque le conférencier était moi-même) nos deux Sociétés s'étaient communément réunies. Elles l'étaient à nouveau hier. Demain elles se rapprocheront encore plus étroitement par la participation directe du Rédacteur en chef de notre *Bulletin* à la publication des extraits de chimie biologique dans le *Bulletin* de la Société Chimique.

Notre empressement connaissait une deuxième cause : le désir d'apporter d'une façon en quelque sorte plus officielle à M. le Professeur Barger le témoignage de l'admiration des biochimistes français pour des travaux qui appartiennent, pour une large part, à leur domaine. M. Barger nous entretenait hier de la synthèse de la thyroxine. Mais il est une chose qu'il n'a point dite. C'est que, si la thyroxine n'est pas la première hormone qui ait été synthétisée, elle est celle qui, jusqu'ici, représente le plus entièrement et le plus fidèlement les propriétés physiologiques de la glande d'où elle est issue. Et ceci ajoute un prix particulier à la synthèse qu'il a réalisée.

Et puis, au-dessus de la personnalité même de notre éminent Conférencier, notre pensée allait à la grande Université écossaise à laquelle il appartient. Pour ma part, il me semble, sans y être jamais allé, la bien connaître cette belle Université d'Edimbourg, car l'un de mes proches y fit bonne partie de ses études, y revêtit un jour la toge de « Master of Arts » et surtout y scella ses amitiés précieuses, dont quelques-unes sont devenues les miennes.

Au nom de la Société de Chimie biologique, je lève mon verre à la collaboration de nos deux Sociétés, à la coopération intellectuelle des hommes de science chez eux et au delà des frontières de leur propre pays, et je porte la santé de note hôte, M. le Professeur Barger.

par M. le Professeur Barger :

C'est un devoir agréable de vous remercier, Mesdames et Messieurs, pour le bon accueil et l'hospitalité que vous m'avez accordés, et de vous remercier aussi, monsieur le Président, pour les mots aimables que vous venez de prononcer à mon égard. Je voudrais aussi exprimer ma joie d'être venu parmi vous. Dans ma conférence j'ai parlé surtout de questions de chimie organique d'intérêt médical. Peut être était-ce à propos, puisque ce sont surtout des questions de chimie thérapeutique qui ont occupé les chimistes français. En France il y a toujours eu une liaison étroite entre la Chimie d'un côté, la Médecine et la Pharmacie de l'autre. Vauquelin était à la Faculté de Médecine. Le pharmacien Braconnot

découvrit « le sucre de gélatine » appelé plus tard le glycocolle, premier des amino-acides. Dumas commença par être pharmacien, Wurtz étudia d'abord la médecine. L'étude de la pharmacie en France a toujours eu une base scientifique, et les pharmaciens français sont à mon avis de bien meilleurs chimistes que leurs confrères allemands ou anglais. Chez nous, en Angleterre, le Gouvernement n'a pour ainsi dire rien fait pour l'enseignement pharmaceutique. En France c'est bien différent et l'Ecole, maintenant la Faculté de pharmacie de Paris, a fourni d'importantes contributions à la Science depuis que Pelletier et Caventou, dont on a su honorer la mémoire par un monument, pas loin d'ici, y étaient professeurs; ils découvrirent d'importants alcaloïdes, comme la strychnine et la brucine, la quinine et la cinchonine. Là, je tiens aussi à mentionner les travaux d'un pharmacien français qui m'ont personnellement beaucoup intéressé. Je veux parler de Charles Tanret, pharmacien qui n'a jamais occupé une position officielle. C'est pourtant lui qui a obtenu le premier alcaloïde cristallisé de l'ergot de seigle, l'ergotinine. Ensuite il a étudié l'ergostérine, corps qui a acquis une grande notoriété dans les dernières années, étant la substance mère de la fameuse vitamine D. Le même Tanret a découvert enfin l'ergothionéine qui maintenant intéresse au plus haut point les chimistes physiologistes, parce qu'elle se trouve aussi dans le sang des animaux et paraît indiquer l'existence, dans les matières protéiques végétales, d'un nouvel amino-acide sulfuré, une thiolhistidine. Et s'il m'est permis de mentionner un des vivants, j'aime à rappeler les contributions à la thérapeutique faites par votre excellent Secrétaire général, M. Fourneau, l'auteur de la stovaïne, du stovarsol, qui a découvert pour nous la constitution secrète du fameux « Bayer 205 »; auteur en outre d'un livre admirable sur la synthèse des médicaments organiques. En ma qualité d'Anglais, j'admire aussi l'allusion spirituelle avec laquelle M. Fourneau a su nommer les produits de ses recherches en utilisant ses connaissances dans ma langue maternelle.

Mesdames, messieurs, je veux boire au progrès des études pharmaceutiques en France. Je veux boire au progrès de la Chimie organique cultivée par Gerhardt, Laurent, Dumas, Berthelot, ainsi qu'à l'avenir de la Chimie minérale et physique de Gay-Lussac et de Moissan. Je lève mon verre à la patrie de Pasteur, chimiste français, fondateur d'une science nouvelle, qui a diminué les souffrances des malades, qui a tant contribué au bien-être du genre humain.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 74. — Sur l'autocatalyse dans l'oxydation. III. Sur le mécanisme de l'action des catalyseurs positifs dans l'autoxydation de l'acide abiétique; par G. DUPONT, J. LÉVY et J. ALLARD.

(7.6.1930.)

Dans deux notes précédentes (1) nous avons montré, d'une part. que l'oxydation de l'acide abiétique à l'air présente les caractères d'une autocatalyse par un oxyde intermédiaire AO, d'autre part. qu'une foule de catalyseurs influent sur la vitesse d'oxydation. les uns dans le sens positif (pro-oxygènes) les autres dans un sens négatif (anti-oxygènes). Nous allons, dans le présent travail. chercher à pénétrer plus avant dans l'étude du mécanisme de l'action des catalyseurs positifs.

A. — *Allure de l'action catalytique.*

Nous nous attacherons particulièrement au cas le plus typique d'action pro-oxygène observé par nous avec l'acide abiétique : le cas de la catalyse par l'abiétate de cobalt.

Etant donnée la vitesse de la réaction, il est nécessaire, pour suivre convenablement le phénomène, d'agiter le mélange en réaction de façon à activer la dissolution du gaz dans le liquide. Cette étude a été faite à pression constante.

Voici (tableau I), les résultats donnés par un essai portant sur une solution de 50 gr. d'acidc abiétique dans 50 gr. de xylène, additionnée d'une quantité de solution d'abiétate de cobalt correspondant à 0gr,25 d'oxyde.

Ces résultats sont résumés dans les courbes de la fig. 1. On observe que :

1° *Dans la 1re partie de l'oxydation, la courbe a l'allure d'une réaction autocatalysée :* la vitesse d'oxydation croît, mettant ainsi en évidence le fait que l'un des produits d'oxydation doit jouer le rôle de catalyseur pour la réaction, Mais ici on ne trouve pas de loi simple comme dans le cas de l'oxydation directe : le rapport $\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$ qui devrait être en effet constant, décroît constamment.

Ce résultat ne doit d'ailleurs pas étonner car, étant donnée l'extrême rapidité de l'adsorption, il n'est plus possible d'admettre

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1930, t. 47, p. 60 et t. 47, p. 147.

TABLEAU I.

Temps t	Volumes absorbés en cc. v	Vitesse en cc. par minute	Observations	Temps t	Volumes absorbés en cc. v	Vitesse en cc. par minute	Observations
0h 40m	20	1		2h 42′	2,560	13,0	
0 45	50	6		2 52	2,660	10,0	
0 55	150	10,0		3 12	2,860	10,0	
1 15	660	25,5		3 50	3,220	9,4	
1 35	1,210	27,5		5 15	3,520	3,5	Fixation
1 58	1,760	24,0	Fixation	7 40	3,790	1,86	de O^2
2 12	2,065	21,7	de O	10 55	4,010	1,12	
2 32	2,430	18,2		13 30	4,190	1,16	
				15 30	4,320	1,12	
				25 30	4,530	0,40	

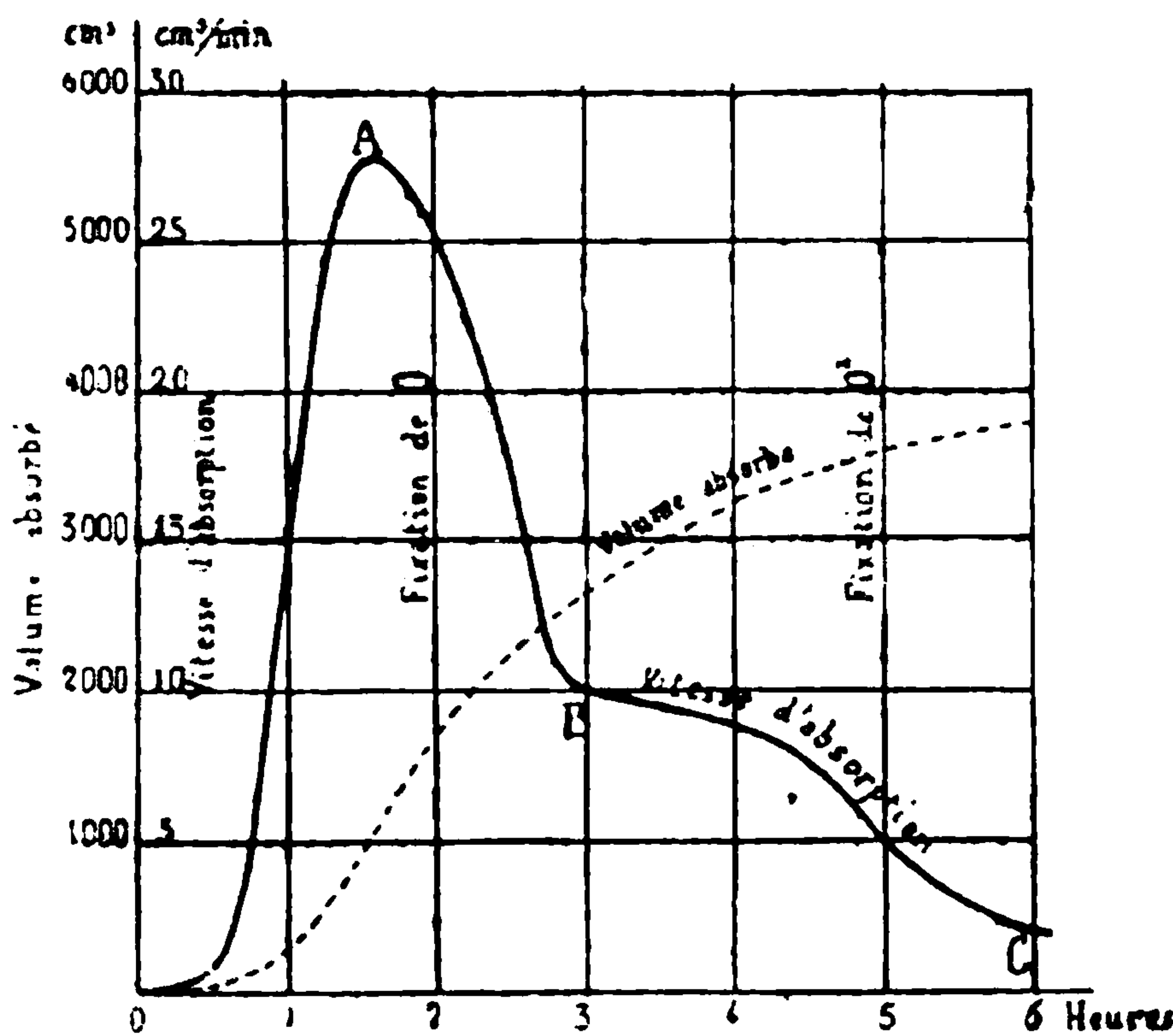


Fig. 1. — Oxydation à pression constante avec l'abiétate de cobalt comme catalyseur.

ici, malgré l'agitation, que la solution reste constamment saturée d'oxygène.

2° La vitesse d'absorption atteint un maximum A, puis commence à décroître sensiblement quand il y a un atome d'oxygène fixé par molécule d'acide abiétique. Après une chute assez rapide, AB, la courbe des vitesses présente un palier assez allongé, puis tombe à nouveau quand il a été fixé environ 2 atomes d'oxygène par molécule d'acide abiétique. Ensuite l'absorption se poursuit à une allure très réduite.

Produits d'oxydation de l'acide abiétique en présence de catalyseur.

Cette allure se conservant, quelle que soit la proportion de catalyseur, on peut en conclure que l'acide abiétique A s'oxyde en deux stades :

1er stade. — Oxydation de l'acide abiétique A en un 1er produit d'oxydation AO.

2e stade. — Oxydation de AO en AO^2.

Enfin, l'oxydation de AO^2 se poursuit, à son tour, à une allure plus réduite.

C'est là, d'ailleurs, le même mécanisme que celui que nous avons trouvé dans l'oxydation directe de l'acide abiétique. Mais l'allure de la courbe des vitesses nous montre que ces stades empiètent les uns sur les autres.

AO s'oxyde déjà alors qu'il y a encore pas mal de A à oxyder: l'oxydation de A n'est terminée qu'au point B où il y a environ 1 atome 1/2 d'oxygène absorbé par molécule d'acide abiétique et l'oxydation de AO en AO^2 n'est pas encore terminée en C où il y a 1^{mol},1 d'oxygène absorbé.

B. — *Influence de la proportion de catalyseur sur les vitesses d'oxydation.*

Pour une proportion relativement forte de catalyseur, la vitesse d'oxydation, à un stade donné, croît avec cette proportion. Voici deux essais à *pression constante*, faits dans les mêmes conditions d'agitation, chacun sur 100 gr. de solution xylénique d'acide abiétique à 40 0/0 et des proportions variables d'une solution xylénique d'abiétate de cobalt, contenant 1 0/0 de Co.

TABLEAU II (Voir fig. 2).

2 0/0 de solution de catalyseur (soit 2/10.000 de Co)			Observations	10 0/0 de solution de catalyseur (soit 1/1.000 de Co)			Observations
Temps	Volumes absorbés en cc.	Vitesse en cc. par minute		Temps	Volumes absorbés en cc.	Vitesse en cc. par minute	
$0^h 20'$	30	6,0		$0^h 9'$	20	6	
0 28	125	12,0		0 13	100	20	
0 24	235	18,3		0 17	210	27,5	
0 44	455	22,0		0 24	450	34,5	
1	775	20,0		0 34	750	30	
1 8	925	19,0		0 48	1,140	28	
1 15	1,055	18,5		0 56	1,350	25	
1 48	1,465	15,0	Fixation	1 15	1,760	21	Fixation
2 7	1,740	12,8	de O	1 24	1,900	16	de O
2 27	1,885	8,0		1 43	2,160	13	

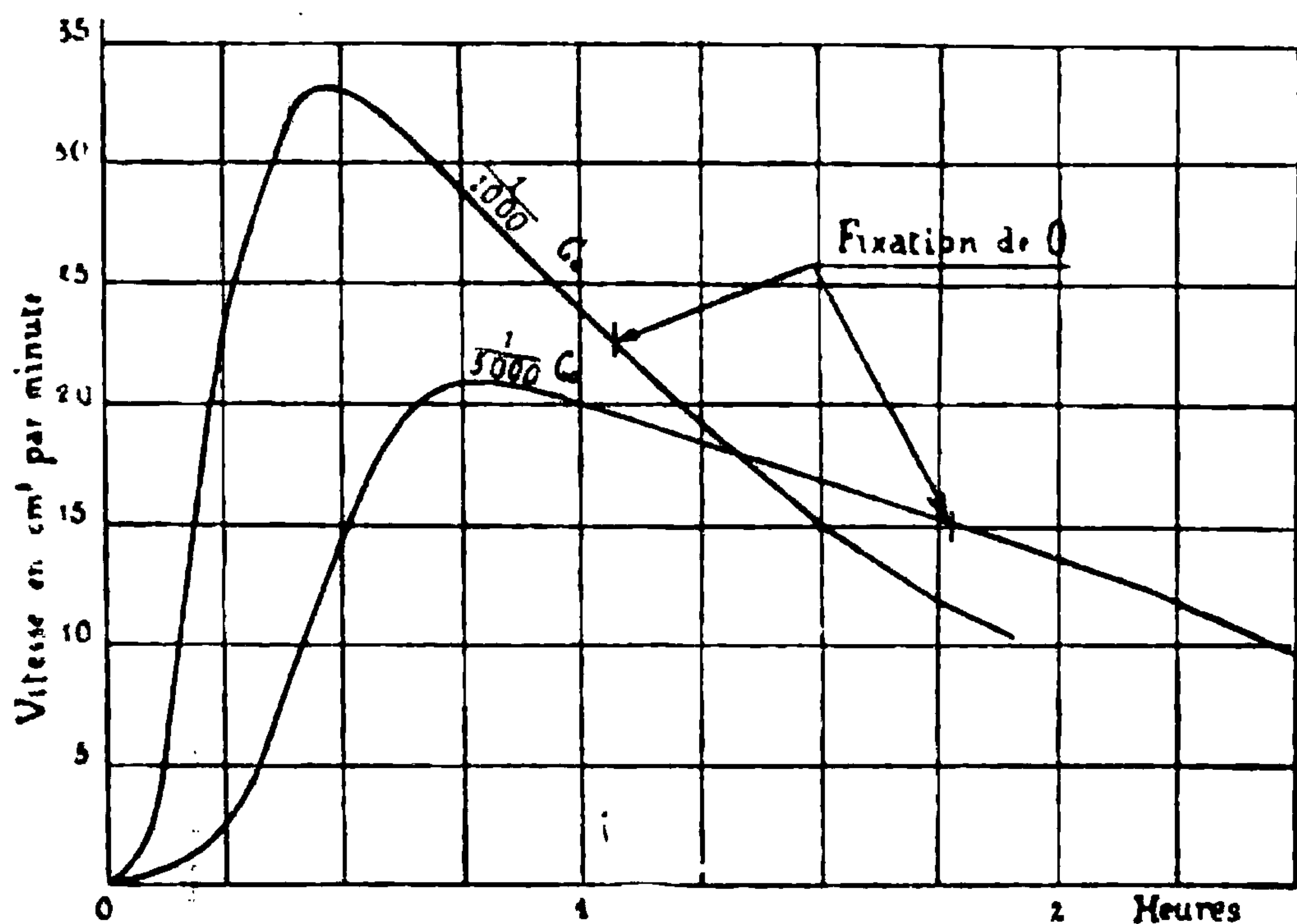


Fig. 2.

Mais nous avons, d'autre part, jugé intéressant d'étudier l'influence de très faibles proportions de catalyseur sur la vitesse d'oxydation.

Dans ce but, nous avons repris le dispositif d'étude à *volume constant* précédemment décrit.

Nous avons réuni les résultats dans le tableau III et dans les courbes des fig. 3 et 4. Dans la fig. 3, nous avons porté en abscisses les temps, et en ordonnées les fractions correspondantes $\frac{100\,(po-p)}{po}$ de l'oxygène total absorbé. Sur la figure 4, nous avons porté en abscisses cette fraction absorbée $\frac{100\,(po-p)}{po}$ et en ordonnées, d'une

TABLEAU III.

Influence de la proportion de catalyseur.

Témoin					1 0/0 CoO				
Temps en min.	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$100\,\frac{po-p}{po}$	Temps en min.	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$100\,\frac{po-p}{po}$
2813	0,028	0,0046	0,00019	5,2	56	0,859	0,143	0,0062	3,5
3356	0,100	0,0160	0,00022	12,4	238	0,639	0,126	0,00103	19,0
4299	0,134	0,0280	0,00017	25,5	333	0,624	0,144	0,00068	30,5
5686	0,174	0,0700	0,00018	61,0	494	0,490	0,144	0,00051	45,5
6256	0,098	0,0890	0,00017	83,0	1400	0,286	0,154	0,00035	70,5
7685	0,037	0,1200	0,00020	95,5	1523	0,127	0,260	0,00059	92,0
Moyenne.....			0,00019		1860	0,057	0,312	0,00052	95,0

TABLEAU III (*suite*).

0,7 0/0 CoO

Temps en min.	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$100\,\frac{po-p}{po}$
127	0,740	0,134	0,00210	10,5
336	0,562	0,130	0,00072	30,0
438	0,537	0,141	0,00060	38,5
515	0,488	0,146	0,00052	46,0
1452	0,282	0,155	0,00036	70,5
1729	0,084	0,211	0,00038	93,5
1907	0,046	0,274	0,00046	97,0

0,1 0/0 CoO

Temps en min.	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$100\,\frac{po-p}{po}$
105	0,655	0,113	0,00330	5,5
332	0,533	0,194	0,00075	26,5
419	0,486	0,122	0,00056	35,5
1267	0,328	0,134	0,00036	60,5
1340	0,197	0,202	0,00031	84,0
1578	0,149	0,235	0,00042	89,0
1844	0,093	0,228	0,00031	93,0

0,05 0/0 CoO

Temps en min.	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$100\,\frac{po-p}{po}$
170	0,474	0,081	0,00201	8,0
333	0,360	0,074	0,00060	19,0
394	0,361	0,076	0,00052	23,0
1341	0,235	0,099	0,00026	61,0
1845	0,171	0,122	0,00025	77,5
2740	0,121	0,134	0,00025	85,5
4305	0,004	0,225		97,0

0,01 0/0 CoO

Temps en min.	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$100\,\frac{po-p}{po}$
2064	0,037	0,0575	0,000150	7,5
2872	0,194	0,0382	0,000240	23,0
3022	0,185	0,0452	0,000174	36,5
3375	0,200	0,0525	0,000177	44,0
4463	0,122	0,0660	0,000134	73,0
8650	0,026	0,0725	0,000113	95,0

0,005 0/0 CoO

Temps en min.	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$100\,\frac{po-p}{po}$
2024	0,021	0,0032	0,000150	3,10
2872	0,068	0,0112	0,000171	9,80
3022	0,104	0,0183	0,000183	15,0
4316	0,152	0,0350	0,000159	35,0
4804	0,158	0,0486	0,000142	51,4
6083	0,104	0,0700	0,000134	77,5
8650	0,042	0,0625	0,000104	90,0

0,0001 0/0 CoO

Temps en min.	$\frac{dp}{dt}$	a	b	$100\,\frac{po-p}{po}$
2064	0,012	0,0018	0,000158	1.7
3022	0,032	0,0051	0,000116	6,6
4316	0,070	0,0122	0,000127	14,3
4463	0,103	0,0193	0,000144	20,0
5859	0,113	0,0252	0,000114	33,0
6264	0,131	0,0385	0,000118	50,0
9157	0,054	0,0670	0,000114	88,0
11624	0,024	0,0710	0,000111	96,0

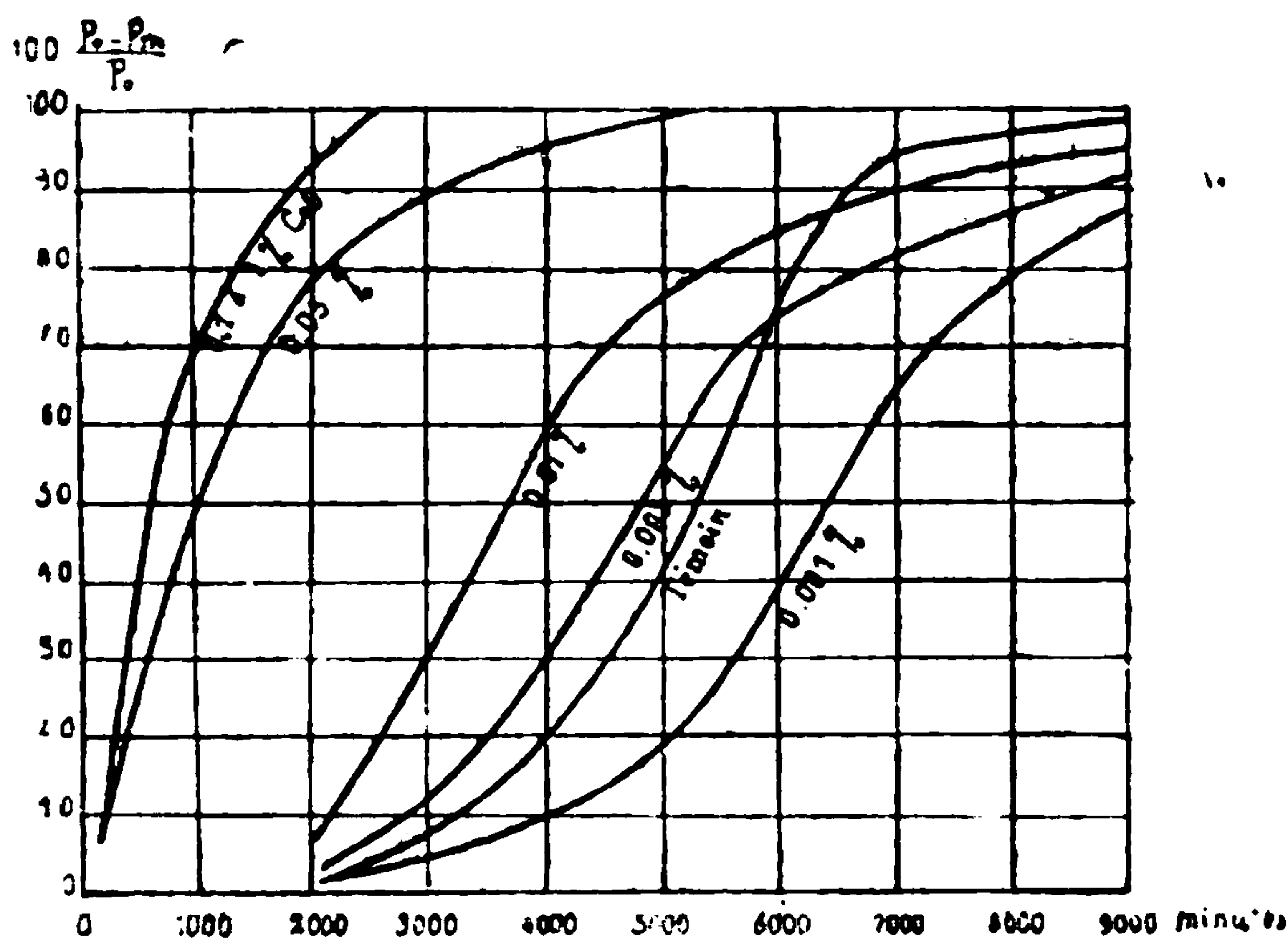


Fig. 3.

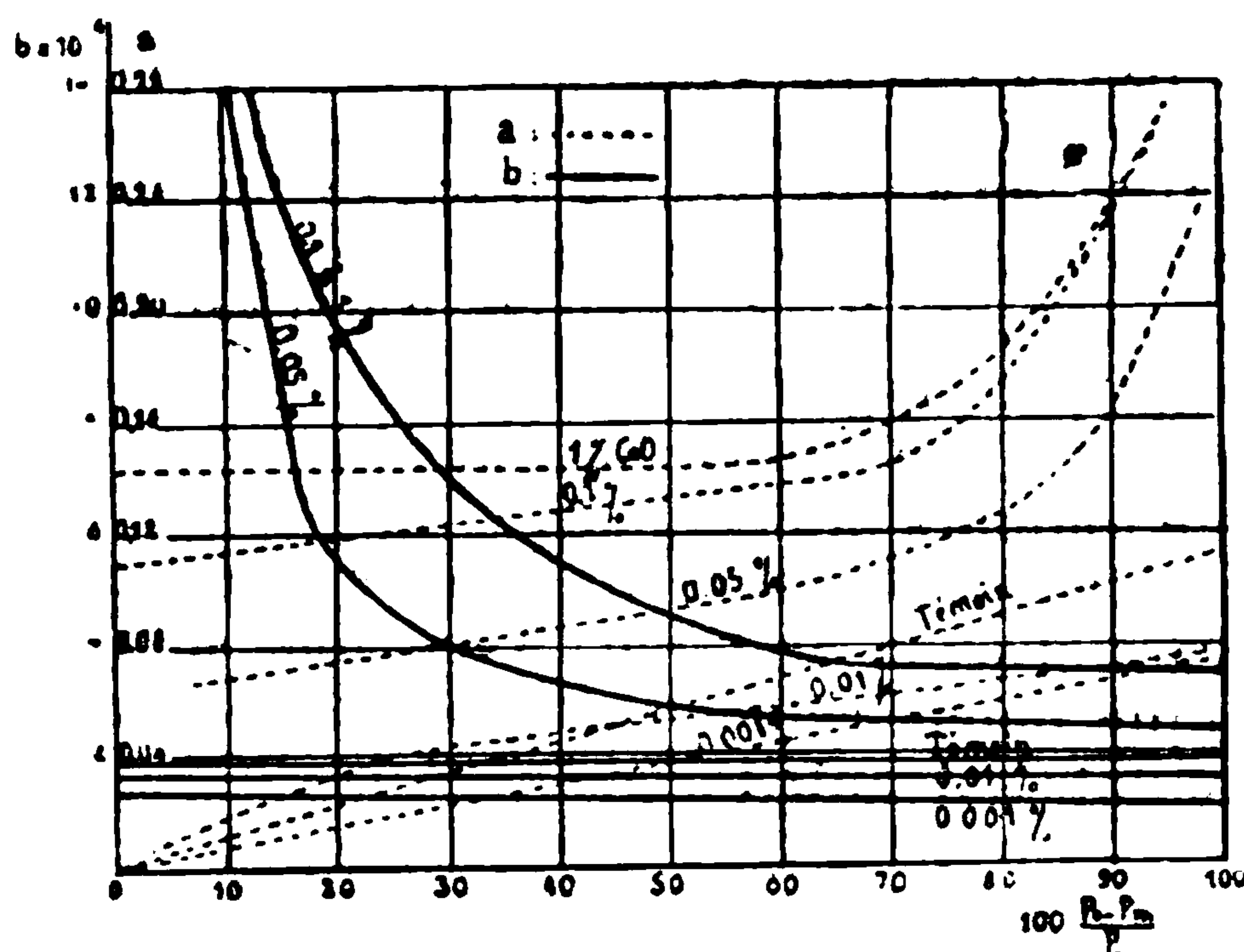


Fig. 4.

part le rapport $a = \frac{1}{p}\frac{dp}{dt}$, d'autre part, le rapport $b = \frac{1}{p\,(po - p)}\frac{dp}{dt}$.

Nous avons vu, dans les notes précédentes que ce dernier rapport reste sensiblement constant dans l'oxydation sans catalyseur, nous pourrons donc juger ici de l'influence de ce dernier.

En portant en abscisses $\frac{po - p}{po}$ nous comparons les résultats donnés par les tubes à des *états correspondants d'oxydation*.

Les courbes ainsi obtenues sont particulièrement suggestives :

1° Pour les fortes concentrations et les pressions un peu élevées, *c'est le rapport* a *qui est sensiblement constant :* la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la pression. Comme l'expérience nous a montré que pour les oxydations rapides l'agitation a une influence énorme sur cette vitesse, nous interpréterons logiquement le résultat ci-dessus en disant que, l'oxygène dissous étant très rapidement absorbé, la vitesse d'absorption est sensiblement égale à la

vitesse de dissolution, et par suite grossièrement proportionnelle à la pression.

Ceci est d'accord avec le fait que pour ces fortes concentrations, la vitesse devient indépendante de celles-ci, contrairement à ce que nous avons trouvé, à pression constante, avec agitation.

Pour des concentrations plus faibles en catalyseur, les vitesses de réaction devenant beaucoup moindres, on voit apparaître nettement le phénomène d'autocatalyse que nous avons observé d'autre part à pression constante avec agitation.

Pour les faibles pressions, le rapport $a = \frac{1}{p}\frac{dp}{dt}$ tend à croître quand la réaction se poursuit. Le rapport $b = \frac{a}{po - p}$ d'abord très grand pour les concentrations fortes ou moyennes en catalyseur, décroît rapidement et tend à se fixer quand l'oxydation est suffisamment avancée à une valeur d'ailleurs peu supérieure à celle du témoin sans catalyseur.

2° Quand on fait décroître progressivement la proportion de catalyseur, on voit la courbe correspondante (*fig.* 3) se rapprocher de celle du témoin. Si on réduit la proportion du catalyseur (calculé en oxyde CoO) jusqu'à 0,001 0/0 on observe un phénomène inattendu : *le catalyseur devient nettement antioxygène.*

Pour des proportions plus fortes 0,005 0/0 il est d'abord prooxygène puis devient antioxygène.

Ce n'est que pour des proportions supérieures à 0,01 0/0 que le catalyseur reste toujours prooxygène.

Ce résultat curieux a été retrouvé, avec le même catalyseur dans un autre solvant, l'acide acétique. Avec une solution à 10 0/0, d'acide abiétique dans l'acide acétique, nous avons, en effet, obtenu les résultats suivants :

Temps en heures	Proportions $\frac{po - p}{po}$ de l'oxygène absorbé		
	Témoin	1/1.000 Co	1/10.000 Co
15h5	0,305	0,641	0,220
20 5	0,620	0,795	0,487
21 5	0,660	0,820	0,540
38 5	0,976	0,990	0,950

On voit encore ici, qu'alors que 1/1000 de Co accroît fortement la vitesse d'absorption de l'oxygène, 1/10.000 la réduit au contraire nettement. Plusieurs autres essais nous ont donné des résultats semblables. Il semble donc bien que nous n'ayons pas affaire à un résultat accidentel, mais que nous pouvons conclure que, dans cette réaction, l'abiétate de cobalt, catalyseur fortement positif aux

concentrations relativement élevées, devient antioxygène aux faibles concentrations.

Interprétation de ces résultats.

Comment expliquer ce résultat? L'explication la plus simple est que nous avons là un exemple typique de l'action antioxygène conforme à la théorie de Moureu et Dufraisse. Quand le catalyseur est en forte proportion, il agit comme oxydant par l'intermédiaire d'un peroxyde B (O^2). Mais l'acide abiétique lui-même s'oxyde suivant le mécanisme que nous avons montré, par l'action d'un peroxyde AO (O^2). Ces deux peroxydes peuvent, selon Moureu et Dufraisse, agissant comme antagonistes, se détruire l'un l'autre.

On comprend dès lors que, quand il y a très peu de B, celui-ci puisse agir comme antioxygène; quand il y en a beaucoup, il agit au contraire comme prooxygène, grâce à la proportion dominante de son peroxyde B (O^2). Enfin, pour des proportions convenables, B agit d'abord comme prooxygène, puis, lorsque la proportion de l'acide autocatalyseur (AO) deviendra suffisante, l'action antioxygène apparaît.

La théorie de MM. Moureu et Dufraisse vient donc, ici, donner une explication de l'anomalie très curieuse que nous avons observée. Nous dirons plus loin qu'à notre avis, cette théorie ne suffit plus pour expliquer les actions antioxygènes ordinaires dans l'oxydation spontanée des terpènes.

C. — *Oxydation propre du catalyseur abiétate de cobalt.*

Il était intéressant d'étudier l'oxydation propre du catalyseur abiétate de cobalt afin de préciser mieux son action.

Dans ce but, nous avons préparé de l'abiétate de cobalt, aussi neutre que possible, par double décomposition entre une solution concentrée d'abiétate de soude et une solution, en quantité calculée, de sulfate de cobalt. On a extrait au xylène l'abiétate de cobalt précipité; on filtre et sèche la solution xylénique obtenue.

Cette solution contenait :

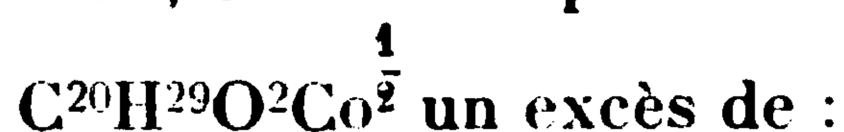
Abiétate de cobalt..............	18 0/0
Acide abiétique libre...........	6,9 0/0

Cette solution a été soumise à l'oxydation spontanée, et la réaction a été suivie par nos dispositifs habituels, soit à pression constante, soit à volume constant.

A notre grand étonnement, nous avons observé que *cet abiétate de cobalt ne s'oxyde qu'avec une extrême lenteur.*

Nous avons alors suivi l'oxydation de *mélanges d'abiétate de cobalt et d'acide abiétique.* Nous avons obtenu les résultats suivants :

Solution d'abiétate de Co, contenant pour 1 mol. d'abiétate neutre



$C^{20}H^{29}O^{2}Co^{\frac{1}{2}}$ un excès de :

0mol,42 ac. abiétique			2 mol. ac. abiétique			3 mol. ac. abiétique			4 mol. ac. abiétique		
Temps	p 15°	$\frac{dp}{dt}$	Temps	p 15°	$\frac{dp}{dt}$	Temps	p 15°	$\frac{dp}{dt}$	Temps	p 15°	$\frac{dp}{dt}$
0h	744	»	0h	747	»	0h	695	»	0h	761,5	»
240	704	0,16	16	156	»	0 91	573,3	133	3 7	655,4	39,2
360	652	0,38				1 24	536,6	111	5 2	349,0	122
480	593	0,49				3 90	385	56,8	6 7	242,7	71,5
720	500	0,38				5 15	328,4	45	21 7	79	10,[illegible]
960	345	0,64				7 31	268,2	27,9			
						8 25	245,9	23,6			
						24 6	126,6	7,3			
						95 87	82,5	0,6			

Donc, la vitesse d'oxydation extrêmement lente ponr l'abiétate de Co neutre ou très peu riche en acide abiétique libre, devient très grande quand l'abiétate de cobalt est assez fortement chargé en acide abiétique.

La conclusion logique, c'est que ce n'est pas l'abiétate neutre de cobalt qui est oxydable, *mais bien un complexe abiétate acide de cobalt.*

On est également conduit à penser que c'est cet abiétate acide de cobalt (ou plutôt, nous le montrerons dans une prochaine note, un complexe abiétate acide oxydé), qui joue le rôle de catalyseur d'oxydation dans les réactions précédemment étudiées.

Ces hypothèses sont vérifiées par l'étude des spectres d'absorption de ces différentes liqueurs.

Dans la ligure 5, le spectre n° 1 étant celui de la lumière blanche utilisée, le n° 2 est le spectre d'absorption de l'abiétate de cobalt faiblement acide, On voit que ce spectre présente 3 bandes d'absorption entre 460 et 570 $\mu\mu$. La couleur de cette solution d'abiétate est violette. Pour l'abiétate acide (spectre n° 3) les 3 bandes d'absorption sont encore visibles mais à leur gauche toutes les radiations moins réfrangibles que $\lambda = 500$ $\mu\mu$ sont totalement absorbées; la couleur de cette solution est brun verdâtre légèrement violette.

Fnfin, la solution d'abiétate + acide oxydée ne laisse plus passer que les radiations du spectre visible plus réfrangible que 540 $\mu\mu$ (spectre n° 4). Sa couleur est brun verdâtre foncé.

L'acide abiétique pur ou oxydé n'ayant pas de bandes d'absorption dans le spectre visible, on est conduit à admettre que dans l'abiétate acide oxydé, existe un complexe très absorbant pour les radiations bleues et violettes. La petite quantité de produits

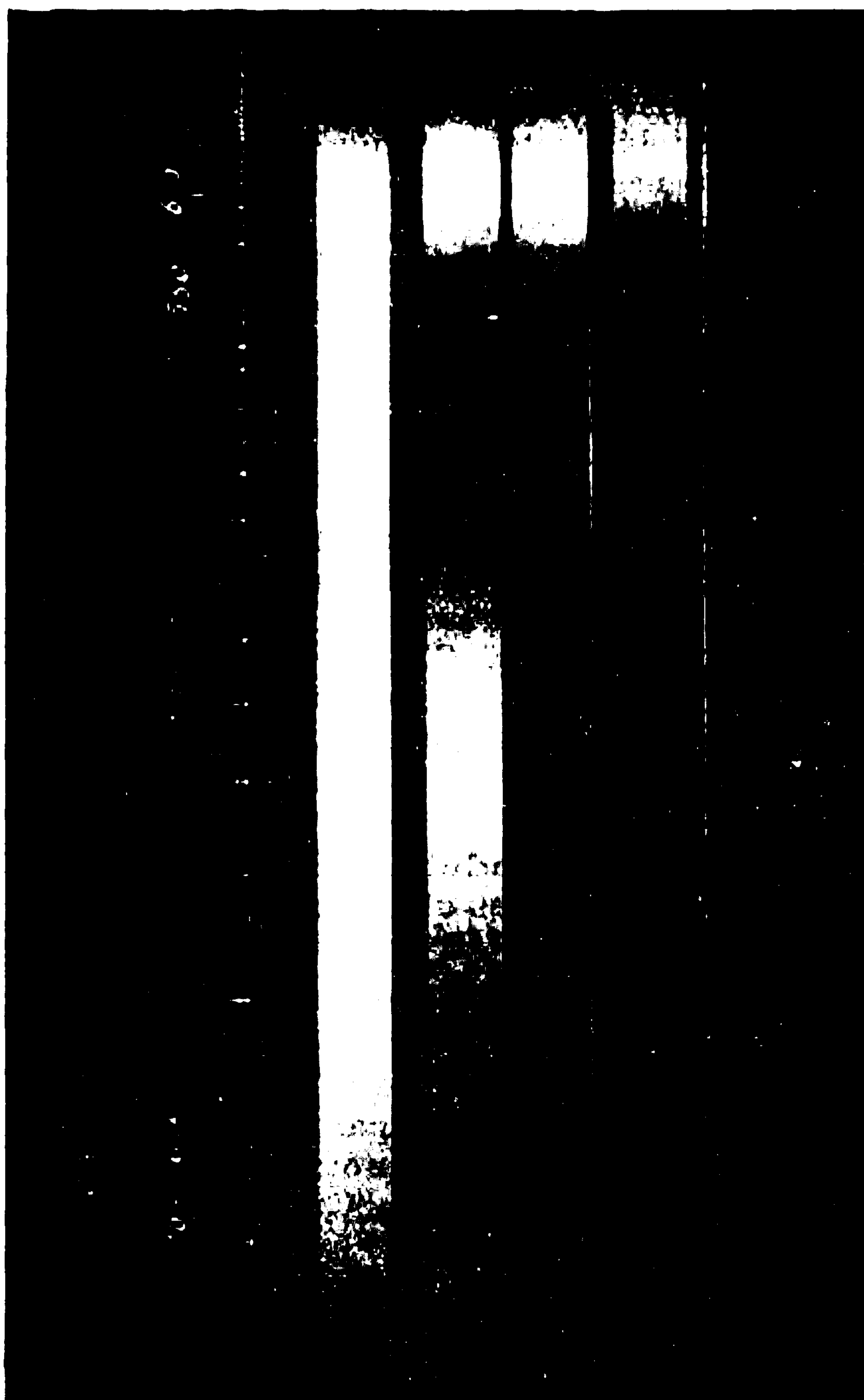


Fig. 5.

d'oxydation présents dans l'acide abiétique utilisé, suffit à expliquer l'absorption déjà forte dans la même région du spectre de l'abiétate acide avant l'oxydation.

Nous montrerons ultérieurement que c'est ce complexe abiétate acide oxydé qui est le véritable catalyseur d'oxydation dans les réactions que nous avons étudiées précédemment.

Résumé.

Nous avons, dans le travail présent, étudié l'action catalytique de l'abiétate de cobalt dans l'autoxydation de l'acide abiétique. Nous avons montré que :

1° Cette oxydation a l'allure d'une anto-catalyse, comme l'oxyation directe, mais très accélérée;

2° L'oxydation se fait en deux stades : le premier conduisant à un oxyde AO, le second à un oxyde AO^2. Ce second oxyde subit d'ailleurs lui-même, plus lentement, une oxydation plus avancée;

3° Etudiant l'influence de la proportion du catalyseur, sur la vitesse d'oxydation, nous avons montré que, si, pour les teneurs relativement élevées, ce calalyseur est fortement positif (prooxygène) *il devient au contraire anti-oxygène pour les très faibles teneurs*, et ce résultat assez étonnant semble s'interpréter aisément à l'aide de la théorie des anti-oxygènes de MM. Moureu et Dufraisse;

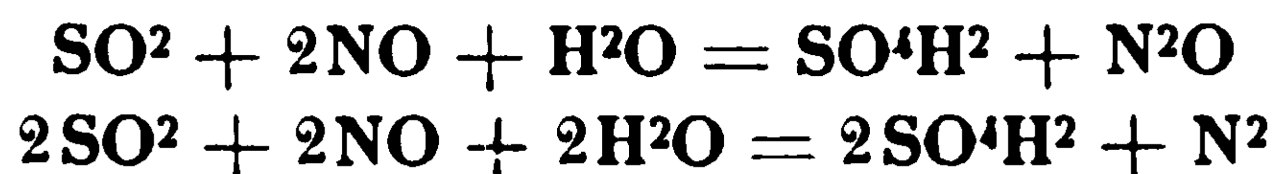
4° Enfin, étudiant l'oxydation propre du catalyseur, nous avons montré que celui-ci ne s'oxydait qu'avec une extrême lenteur tant qu'il n'était pas en présence d'un assez fort excès d'acide abiétique. Par l'étude des bandes d'absorption des solutions, nous avons montré que l'abiétate de cobalt donne un complexe avec l'acide abiétique oxydé, qui absorbe toutes les radiations du spectre visible en deçà de 540. C'est ce complexe, nous pensons le démontrer plus complètement dans une prochaine note, qui joue le rôle de catalyseur prooxygène dans la réaction précédente.

N° 75. — La perte de produits nitreux par dégradation dans le procédé des chambres de plomb; par MM. A. SANFOURCHE et L. RONDIER.

(24.6.1930.)

Il est admis qu'une partie de la perte en produits nitreux dans le procédé des chambres est causée par leur réduction au delà de l'état d'oxyde azotique, formant du protoxyde d'azote ou de l'azote incapables de rentrer dans le cycle. Cette destruction de l'agent principal de transformation du gaz sulfureux en acide sulfurique a été appelée « perte chimique » par opposition à la « perte mécanique », terme assez impropre pour désigner la non-récupération par le Gay-Lussac des composés nitrés aptes à réagir.

Cette réduction exagérée s'exprime par les équations :



$$SO^2 + 2NO + H^2O = SO^4H^2 + N^2O$$
$$2SO^2 + 2NO + 2H^2O = 2SO^4H^2 + N^2$$

et les réactions analogues portant sur les oxydes supérieurs de l'azote, en faisant abstraction de celles mettant en jeu les composés intermédiaires très hypothétiques de Raschig. En dehors de la réduction par le gaz sulfureux, il est connu que diverses impuretés fréquemment présentes dans les appareils exercent le même effet : Acide arsénieux (1), soufre sublimé, poussières de sulfure de fer (2). Nous ne nous en occuperons pas ici.

(1) S. Mickwicz, *Chem. Zeit.*, 1922, t. 46, p. 847.
(2) G. Rosendahl, *Chem. Zeit.*, 1922, t. 46, p. 1036.

Les seules tentatives pour déceler directement la présence du protoxyde d'azote dans les gaz des chambres sont dues à Inglis (3), qui a fractionné ces gaz par refroidissement dans l'air liquide. Il n'a ainsi isolé que de très faibles doses de protoxyde, et s'est fondé là-dessus pour admettre que la perte chimique, très inférieure à la perte mécanique, a lieu surtout à l'état d'azote. Mais on peut objecter que la proportion de protoxyde est de toute façon très minime, la concentration des produits nitreux étant elle-même petite (moins de 1 0/0 en volume, même avec la marche intensive actuelle), et la réduction irréversible ne portant que sur une fraction de ceux-ci, 4 0/0 d'après Raschig : même si toute la perte avait lieu à l'état de protoxyde, la teneur en serait inférieure à 0,33 0/0, c'est-à-dire au-dessous de la limite des erreurs d'expérience.

Les anciennes expériences de Vorster (4) portaient au contraire sur des produits purs; elles concernaient l'étude du Glower, et par suite avaient lieu avec des acides à 80-84 0/0 (61° B. et au-dessus). Il faisait traverser par un courant de gaz sulfureux de l'acide sulfurique à teneur connue en nitreux, et dosait à la fin de l'essai les oxydes d'azote restant sous forme récupérable ; il en déduisait la perte due à la réduction irréversible, qu'il trouva toujours élevée et proportionnelle à la température, comprise entre 120° et 180°. Très forte quand le gaz sulfureux était pur (67,9 0/0 à 180°), elle demeurait notable même quand il était mélangé d'oxygène dans la proportion $2SO^2$ pour $1O^2$: 39,9 0/0 à 135°; elle donnerait naissance à de l'azote et à du protoxyde.

De récents essais ont été effectués par M. Graire (5). qui étudiait ces réactions dans un nitromètre, à la température ambiante; il a trouvé que la réduction irréversible croît avec la dilution de l'acide, et aboutit à la formation de protoxyde seul. Malheureusement, son mode opératoire comportait la présence de sulfate ferreux destiné à l'absorption de l'oxyde nitrique; on peut redouter qu'un réducteur aussi énergique n'ajoute son action à celle du sulfureux et ne perturbe ainsi le phénomène étudié.

En somme, les seules déterminations portant sur des produits purs concernent ou des acides concentrés à haute température, ou des acides étendus à la température ambiante. Nous avons pensé qu'une étude méthodique portant sur des températures et des concentrations variables pourrait présenter de l'intérêt. De plus, nous avons cherché à réaliser à l'avance en phase gazeuse le mélange tel qu'il existe dans l'atmosphère des chambres de plomb, ne le mettant en contact avec l'acide sulfurique que pendant la durée du barbotage ; ce système nous paraît préférable à l'action du gaz sulfureux sur l'acide sulfurique nitreux, comme définissant plus nettement les conditions opératoires.

(3) J. K. H. Inglis, *J. of. Soc. Chem. Ind.*, 1904, t. **23**, p. 643 ; 1906, t. **25**, p. 149 et 1907, t. **26**, p. 668.

(4) Fr. Vorster, *Dingl. Polyt. J.*, 1874, t. **213**, p. 411 et 506.

(5) A. Graire, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 292.

Nos essais embrassent les domaines de températures et de concentrations ci-après :

SO^2 = 6,5 0/0; concentration = 48 à 78 0/0 SO^4H^2 (40° à 60° B); T = 20° à 175°

SO^2 = 2 0/0 ; concentration = 48 à 70 0/0 SO^4H^2 (40° à 55° B) T = 50° à 130°

Dans la première série, la composition des gaz était la suivante :

Azote............	= 84,85 0/0 en volume	
Oxygène.........	= 8,65	—
SO^2..............	= 6,50	—

La teneur en produits nitreux, introduits à l'état d'oxyde nitrique, était de 5gr,1 par mc., calculés en azote, soit environ 0,8 0/0 NO en volume. Les trois premiers gaz étaient mesurés séparément par des manomètres différentiels, puis mélangés; un volume convenable du mélange était mesuré par un quatrième manomètre puis recevait l'oxyde nitrique avant son entrée dans l'appareil. Quant à ce dernier gaz, son débit était trop faible pour être contrôlé de la même façon; on avait soin d'en produire à l'avance une quarantaine de cm³ au moyen d'un nitromètre, dans la partie supérieure duquel il était conservé sur l'acide sulfurique ; au moment de l'emploi, il était introduit dans le circuit en le refoulant par élévation du niveau, en vue de quoi du mercure était versé en chute régulière dans la seconde branche du manomètre. L'appareil était soigneusement desséché pour éviter la formation de cristaux d'acide nitrosulfonique capables d'obstruer les tubes de communication.

Le mélange gazeux définitif passait d'abord dans un petit cloez vide de 30 cm³, qui servait de garde en cas de pénétration de l'acide du nitromètre dans les conduites, puis il arrivait dans le récipient à réaction, constitué par un gros cloez de 300 cm³, chauffé par un bain d'huile à la température voulue. La peroxydation de l'oxyde nitrique a lieu partiellement à partir du mélange des gaz jusqu'à l'arrivée dans l'acide sulfurique, comme on peut s'en apercevoir au jaunissement du cloez de garde; nous ne nous en sommes pas inquiétés, les choses se passant de même industriellement. D'ailleurs, les conditions de température et de composition dans cette partie de l'appareil étant identiques dans chaque série d'essais, le degré de peroxydation était équivalent et n'empêchait nullement les expériences de demeurer comparables. Cela nous a fourni par ailleurs la confirmation des observations de divers auteurs, sur le fait que la présence du gaz sulfureux n'entrave pas l'action de l'oxygène sur l'oxyde nitrique.

Le récipient à réaction était garni de 50 cm³ d'acide sulfurique, de degré variable suivant les essais ; le mélange gazeux, après y avoir barboté, passait immédiatement dans un petit cloez contenant 30 cm³ d'eau oxygénée à 3 0/0 H^2O^2, dont la destination était d'oxyder le gaz sulfureux restant et de couper court à toute réaction ultérieure. Les gaz se rendaient de là dans un grand ballon

de 14 litres où régnait un vide partiel servant à régler l'aspiration ; il était garni de 70 cm³ d'eau additionnée d'eau oxygénée qui, par un contact d'une nuit après la fin de l'essai, achevait l'oxydation des gaz ayant pu échapper à la première oxydation.

Chaque essai portait sur $4^l,58$ du mélange gazeux principal, plus 40 cm³ d'oxyde azotique, mesurés à 20° et 760 m/m. Ce volume était mis en circulation par réglage de l'aspiration en queue, avec un débit horaire de $3^l,3$; l'expérience durait donc $83^m,5$; la chute de mercure dans le nitromètre étant réglée de façon à chasser dans cet intervalle les 40 cm³ d'oxyde azotique, l'opération est terminée quand ce déplacement est achevé. Le courant gazeux était alors arrêté, sauf l'azote, qui servait à balayer les conduites.

L'analyse est conduite de la façon suivante : on fait passer dans le petit cloez de garde une partie de l'acide du nitromètre, afin de laver ce cloez et les tubes de communication au cas où, en dépit des précautions prises, ils renfermeraient quelques cristaux. Cet acide est ensuite analysé dans le nitromètre, et on déduit des 40 cm³ l'oxyde azotique qu'il dégage, la différence représentant celui mis en œuvre réellement. Les diverses conduites sont lavées, et on réunit à l'eau de lavage : 1° l'acide du récipient à réaction : 2° le contenu du petit cloez à eau oxygénée ; 3° le liquide du grand ballon, après une nuit de contact avec les gaz aspirés. Cet ensemble contient tous les produits nitreux sous forme récupérable; on les dose par la méthode Dewarda, en s'entourant des précautions convenables. La comparaison de la quantité retrouvée avec celle introduite permet de connaître ce qui a disparu par réduction irréversible à l'état d'oxyde azoteux ou d'azote. Nous n'avons pas cherché à faire la distinction entre ces deux produits de dégadation, parce qu'elle ne présentait pas d'intérêt direct pour l'objet de notre étude.

Préalablement, une série d'essais témoins avait été effectuée, afin de déceler les causes de perturbation, s'il y avait lieu, et de connaître l'approximation des méthodes d'analyse :

1° L'acide sulfurique nitreux destiné à engendrer les 40 cm³. d'oxyde azotique fut neutralisé avec précaution et analysé par la méthode Dewarda ; le chiffre trouvé fut égalé à 100;

2° Le mélange gazeux privé de gaz sulfureux (c'est-à-dire formé seulement par N^2, O^2 et NO) fut traité comme au cours d'un essai, mais sans passer par le récipient à réaction ; on retrouva une fois 99,8 0/0, une autre fois 99 0/0 des produits nitreux mis en œuvre. Ces essais à blanc fixent à 1 0/0 l'erreur possible due à l'appareil, au mode opératoire ou à la méthode d'analyse;

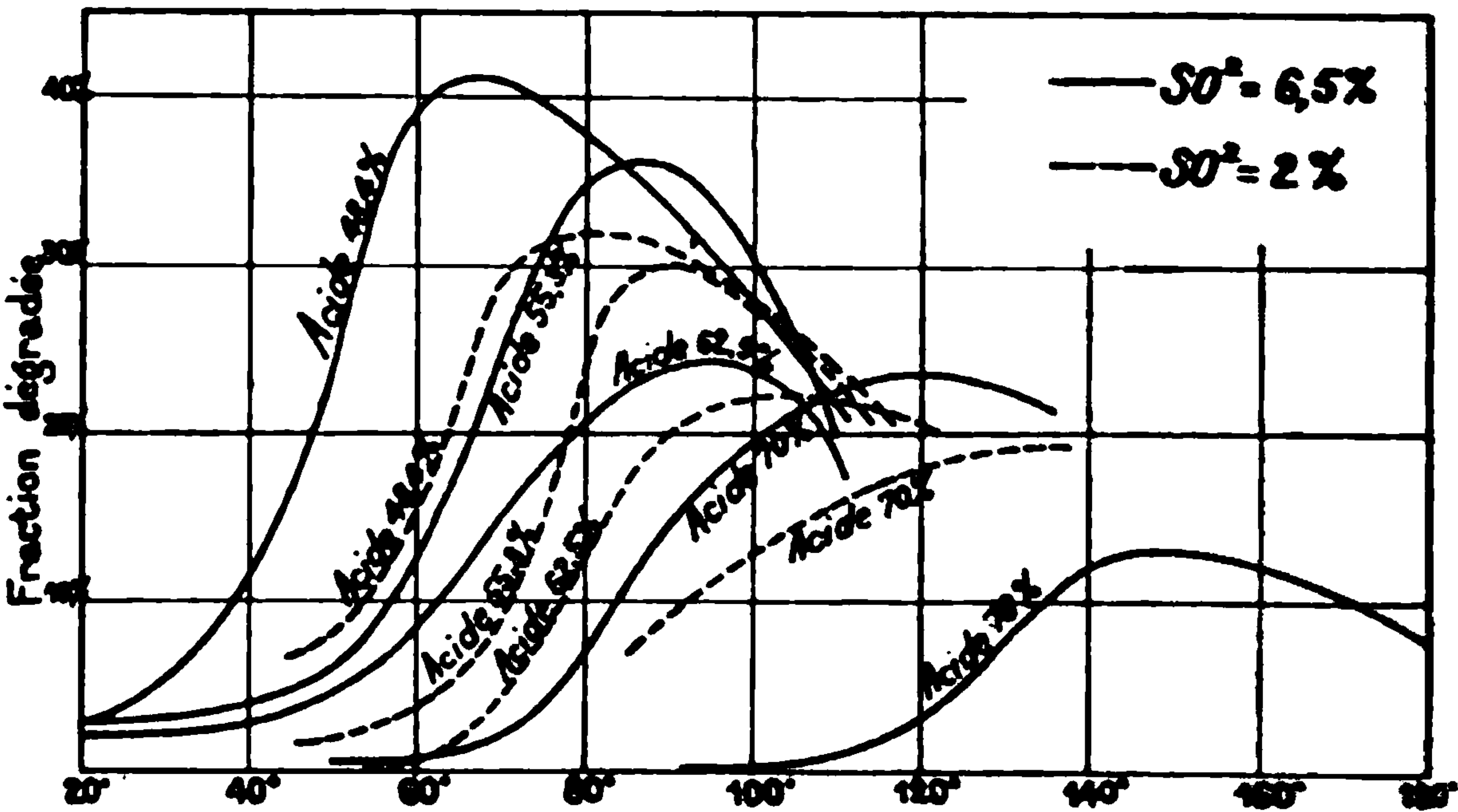
3° Le mélange gazeux complet fut traité comme ci-dessus, c'est-à-dire envoyé directement dans le cloez à eau oxygénée sans traverser l'acide sulfurique : on retrouva 97,5 des produits nitreux. En tenant compte de l'incertitude de 1 0/0 par défaut qui vient d'être mentionnée, ceci montre qu'au cours du trajet dans les conduites à la température ambiante et uniquement en phase gazeuse, dans nos conditions expérimentales environ 1,5 0/0 de l'oxyde azotique est dégradé.

En résumé, on peut considérer le chiffre de 2,5 0/0 comme une constante de l'appareil dont on tiendra compte dans la manière de représenter les résultats des expériences ; quand on aura dosé les produits nitreux récupérés en fin d'opération, on évaluera la fraction dégradée en les retranchant non de 100, mais de 97,5. Le chiffre ainsi obtenu indiquera la fraction réellement réduite irréversiblement au contact de l'acide sulfurique et à la température de l'essai, abstraction faite des réactions parasites. Ce chiffre peut être considéré comme exact à 2 0/0 près environ, car les essais faits en double n'ont pas divergé de plus de cette quantité, sauf une ou deux exceptions.

Le tableau suivant indique la fraction dégradée évaluée comme il vient d'être indiqué; les chiffres obtenus ont été arrondis à l'unité la plus proche, les décimales étant sans valeur.

Température	20° 0/0	50° 0/0	70° 0/0	90° 0/0	100° 0/0	110° 0/0	120° 0/0	130° 0/0	150° 0/0	175° 0/0
Acide à 48,4 0/0 (40° B.) ...	3	24	41	33	»	22	»	»	»	»
— 55,3 0/0 (45° B.) ...	3	6	25	36	»	21	»	»	»	»
— 62,5 0/0 (50° B.) ...	2	5	15	24	»	19	»	»	»	»
— 70,0 0/0 (55° B.) ...	»	1	1	15	19	23	23	23	»	»
— 78,0 0/0 (60° B.) ...	»	0	»	0	»	1	»	8	13	9

On constate un maximum de réduction variable avec la température et la concentration de l'acide, comme le graphique le montre nettement ; il se déplace de 65° pour l'acide 48,4 0/0 jusque



vers 145° pour l'acide 78 0/0. Sa valeur est d'autant plus faible que l'acide est plus concentré; la dégradation s'abaissant de 41 0/0 avec le premier, à 13 0/0 avec le dernier.

La deuxième série d'essais a porté sur une concentration de 2 0/0 en gaz sulfureux ; les proportions relatives d'oxygène et d'azote

demeurent les mêmes, c'est-à-dire que le mélange principal a pour composition :

Azote	= 88,95 0/0 en volume	
Oxygène	= 9,05	—
SO^2	= 2,0	—

Les expériences ont été conduites exactement comme les précédentes et ont donné les résultats suivants, toujours exprimés en fraction réduite de l'oxyde azotique mis en œuvre :

Température	50° 0/0	70° 0/0	90° 0/0	110° 0/0	130° 0/0
Acide à 48,4 0/0 (40° B.)........	8	29	31	24	»
— 55,3 0/0 (45° B.)........	2	9	30	23	»
— 62,5 0/0 (50° B.)........	0	»	20	22	»
— 70,0 0/0 (55° B.)........	»	»	9	16	19

La dégradation est moins prononcée que dans la série avec 6 0/0 SO^2 ; elle présente aussi un maximum, d'autant plus élevé que la concentration de l'acide est plus faible, et se déplaçant vers les températures élevées à mesure que la concentration croît.

On peut se demander la raison de cette allure des phénomènes ; elle est probablement la suivante : ces réactions se passant au contact de l'acide sulfurique, il est logique de supposer qu'elles ont lieu entre gaz dissous. La solubilité de l'anhydride sulfureux dans l'acide sulfurique diminuant à mesure que la température s'élève, on est en présence de deux facteurs agissant en sens inverse : la vitesse de réaction, croissant avec la température, et la concentration des corps réagissants, décroissant à mesure que la température augmente. L'état d'avancement de la réaction à un instant donné doit donc passer par un maximum en fonction de la température, toutes choses égales par ailleurs. Quant à l'influence de la concentration de l'acide sulfurique, elle peut se ramener à la stabilité plus ou moins grande des composés nitrés en solution ; pour la fraction d'oxyde azotique qui a le temps de s'oxyder, il est certain qu'elle se trouve dissoute à l'état nitreux, donc plus stable dans l'acide plus concentré.

Il faut observer en terminant que ces résultats ont surtout une valeur de comparaison, et ne sauraient être transposés tels quels à l'échelle industrielle, à cause de la disparité très grande entre les surfaces et les durées de contact dans l'un et l'autre cas, pour lesquelles il paraît bien difficile d'établir un rapport quelconque. Nous pouvons seulement, bien que ce ne soient pas des éléments essentiels, mettre en regard les volumes gazeux, la capacité du récipient à réaction, et le volume d'acide en présence :

	Volume gazeux horaire	Récipient	Acide	Rapports
Appareil de laboratoire.	3300 cm^3	300 cm^3	50 cm^3	66/6/1
Chambres de plomb ...	env. 3000 m^3	6000 m^3	300 m^3	10/20/1

Résumé.

La réduction irréversible des produits nitreux par le gaz sulfureux, agissant dans les conditions de température et de concentration qui se présentent dans les chambres de plomb, obéit aux lois suivantes :

1° Pour un acide de même concentration, elle passe par un maximum en fonction de la température ;

2° Ce maximum est d'autant plus élevé que la concentration de l'acide est plus faible, et il se déplace vers les hautes températures à mesure que croît la concentration de l'acide ;

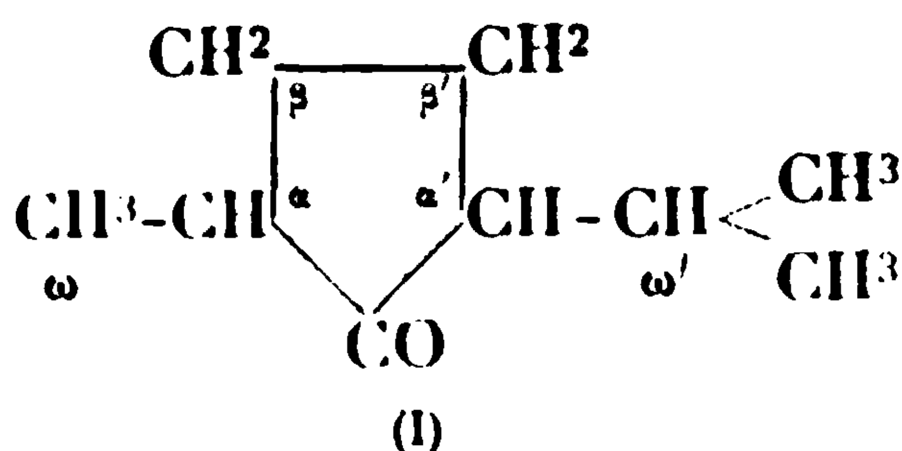
3° La réduction est d'autant plus intense que la teneur des gaz en anhydride sulfureux est plus forte, sauf aux températures élevées où elle devient sensiblement équivalente.

(Laboratoire de Recherches de la Cie de Saint-Gobain.)

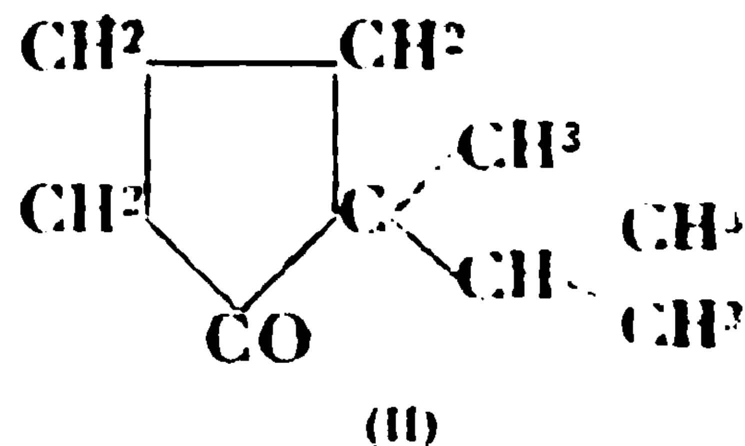
N° 76. — Contribution à l'étude de la constitution des cyclanones (3e mémoire). La condensation anormale de la dihydrocamphorone et de l'aldéhyde benzoïque; par MM. R. CORNUBERT et Chr. BORREL.

(5.6.1930.)

Nous avons indiqué dans de précédents mémoires (1) que la dihydrocamphorone I, condensée avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, donnait naissance non seulement à une « combinaison tétrahydropyronique », réaction très fréquente chez les cétones des types -CHR-CO-CH²- et -CHR-CO-CHR'-, mais aussi à une substance ayant la composition d'une combinaison benzylidénique de méthylisopropylcyclopentanone. Nous avons cherché l'analogue de cette substance dans le cas des autres α-méthyl-α'-alcoyl (ou aryl)-cyclopentanones examinées, mais, à côté des « combinaisons tétrahydropyroniques » engendrées par ces cétones, nous n'avons obtenu que de petites quantités de matières visqueuses. L'anomalie n'a donc été vraiment nette qu'avec la cétone isopropylée ; une fois encore le radical isopropyle s'est singularisé.



(I)

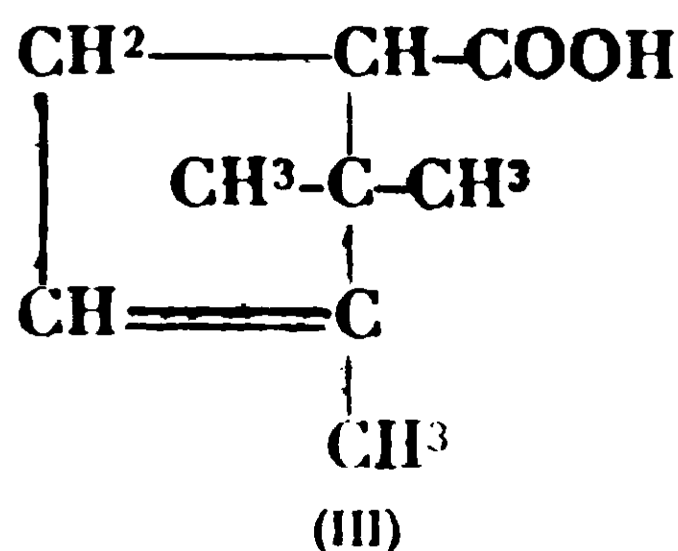


(II)

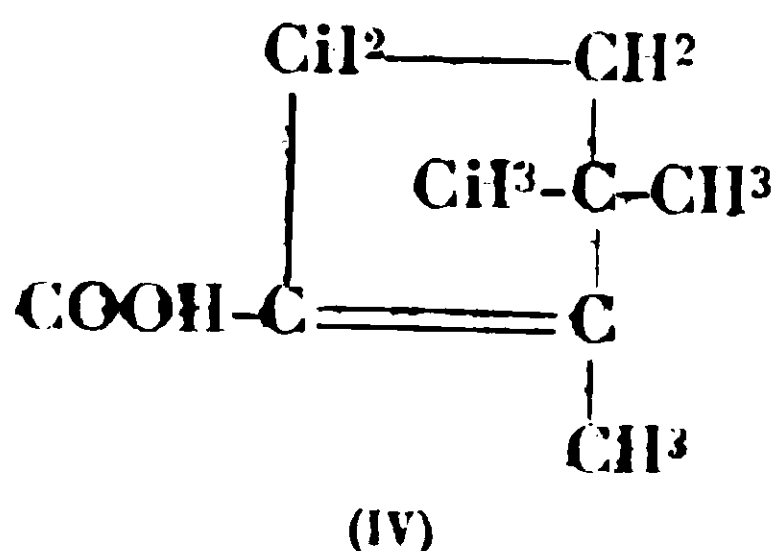
Nous avons tenté de reproduire cette combinaison benzylidénique inattendue (F. 61°,5) ; parmi plusieurs hypothèses sur lesquelles nous reviendrons plus loin, la plus plausible, parceque faisant abou-

(1) R. Cornubert et Chr. Borrel, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 118; 1930, t. 47, p. 301.

tir à une structure bien connue comme donnant facilement une combinaison benzylidénique, nous avait paru être une transposition soit du groupe méthyle, soit du groupe isopropyle en l'α.α-méthylisopropylcyclopentanone II. A cette idée on pouvait évidemment faire deux objections. La première est que le point d'ébullition de la benzylidénique à caractériser (et celui des produits visqueux engendrés par les autres cyclopentanones) paraissait un peu bas; la seconde est celle que plusieurs auteurs ont déjà formulée au sujet de la transposition inversable de l'acide α-campholytique III en l'acide β-campholytique IV :



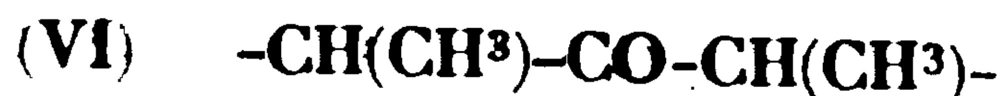
(III)



(IV)

on pouvait s'étonner qu'un groupe entier puisse passer sur un atome de carbone en β par rapport à sa position initiale, l'atome d'hydrogène ainsi remplacé prenant la place du groupe qui a émigré (2). Néanmoins, nous avons tenu à contrôler la valeur de cette hypothèse. Disons de suite qu'elle ne s'est pas trouvée vérifiée; la benzylidénique que nous avons obtenue s'est révélée différente de celle que nous cherchions à reproduire.

Synthèse de la benzylidène-α.α-méthylisopropylcyclopentanone. — L'un de nous a établi précédemment, dans un travail réalisé en collaboration avec M. A. Haller, que la méthylation de l'α-méthylcyclopentanone conduisait à un mélange de 95 0/0 au moins de cétone du type V contre 5 0/0 au plus de cétone du type VI (3) :

(V)  $-C(CH^3)^2-CO-CH^2-$ (VI)  $-CH(CH^3)-CO-CH(CH^3)-$

tandis que l'α-méthylcyclohexanone fournissait un mélange de 85 0/0 de dérivé dissymétrique V et de 15 0/0 de dérivé symétrique VI (4) ; cet unique exemple semblait indiquer que chez les cyclopentanones la tendance à la production d'un mélange riche en dérivé dissymétrique était encore plus grande que chez les cyclohexanones de même substitution autour du carbonyle. Les différentes alcoylations réalisées en série cyclohexanique ayant toujours donné des mélanges riches en dérivé dissymétrique du type V, nous avions quelque chance d'obtenir presque pure la cétone cherchée en utilisant la méthode à l'amidure de sodium.

Il y avait alors deux possibilités ; ou bien isopropyler l'α-méthylcyclopentanone, ou bien méthyler l'isopropylcyclopentanone. Nous

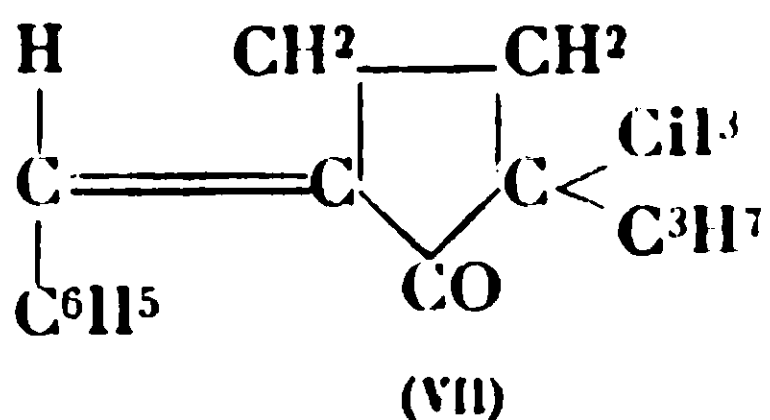
(2) Voir en particulier Blanc, *Bull. Soc. chim.* (3), 1901, t. **25**, p. 73 ; Bredt, *Lieb. Ann.*, 1901, t. **314**, p. 369.
(3) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 1724.
(4) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 367.

avons adopté cette deuxième solution, l'expérience ayant montré que la méthylation de la menthone se fait avec un rendement acceptable (5) tandis que l'isopropylation de l'α-méthylcyclohexanone se réalise avec un mauvais rendement (4). La méthylation de l'α-isopropylcyclopentanone nous a donné un mélange de cétone inaltérée et de cétone méthylée; ces deux substances ont été séparées par action fractionnée de la semicarbazide, méthode qui avait déjà permis la séparation de la menthone et de la méthylmenthone (5) (6). Nous avons ainsi obtenu, à côté de la semicarbazone de l'α-isopropylcyclopentanone, une autre semicarbazone qui, par hydrolyse, a fourni une méthylisopropylcyclopentanone d'odeur très fortement camphrée, indice d'une substitution dissymétrique.

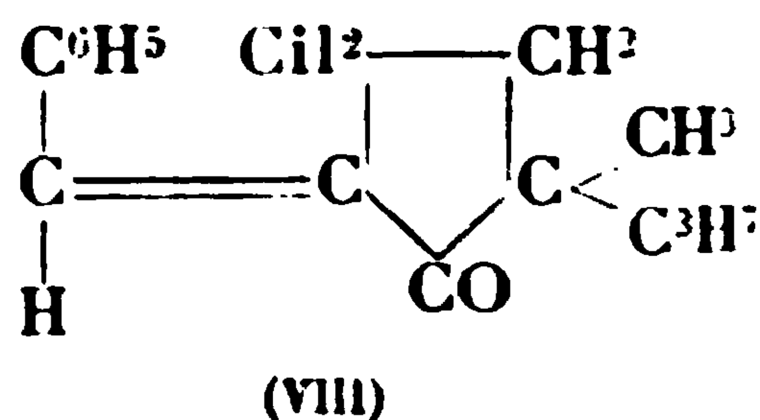
L'action de l'aldéhyde benzoïque sur cette cétone sous l'influence de l'acide chlorhydrique, a conduit à une combinaison benzylidénique fondant à 61°, mais le mélange de cette dernière avec la benzylidénique à reproduire fondant à 61°,5, a fondu à 46-47°; les benzylidéniques étaient différentes.

Nature possible du corps fondant à 61°.5. — Que peut-on maintenant penser de la nature de la substance à composition de benzylidénique engendrée par la dihydrocamphorone ?

Il faut noter tout d'abord qu'une cétone telle que la cétone II peut donner deux combinaisons benzylidéniques VII et VIII :



(VII)



(VIII)

Nos deux isomères ne doivent pas correspondre à ces schémas car la benzylidénique fondant à 61°,5 distille à 154° sous 10 mm. et celle fondant à 61° bout à 208-209° sous 27 mm. soit approximativement à 192-193° sous 10 mm. A priori deux benzylidéniques stéréoisomères doivent avoir des points d'ébullition très voisins. ce qui n'est pas ce que nous observons.

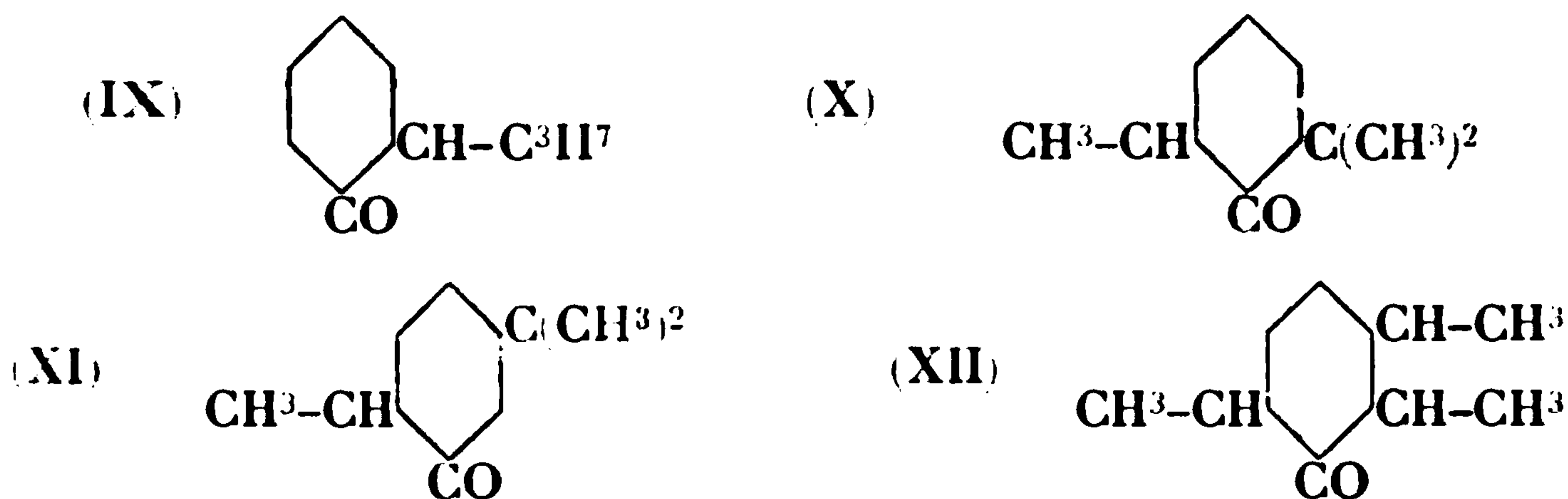
En dehors de l'hypothèse qui vient d'être éliminée, plusieurs autres peuvent être envisagées :

1° On peut penser que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique une partie de la dihydrocamphorone a subi une transposition avec extension du noyau, la transposition portant soit sur le groupe méthyle (cétone IX) soit sur le groupe isopropyle (cétones X, XI (XII) (7) :

(5) R. Cornubert et R. Humbau, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 389

(6) La méthode de l'oximation fractionnée avait déjà permis de séparer les polyméthylcyclohexanones ; R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.* 1927, t. 41, p. 894.

(7) Des transpositions du noyau cyclopentanique en noyau cyclo-

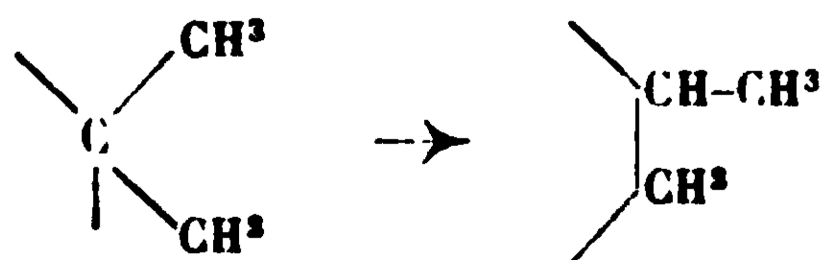


Les cétones X et XII s'excluent d'elles-mêmes ; il a été indiqué en effet que la cétone X ne paraît pas réagir avec l'aldéhyde benzoïque (8) et que la cétone XII ne donne qu'une combinaison tétrahydropyronique (9). Restent les cétones IX et XI. L'expérience nous a montré que les cétones du type -CHR-CO-CH^2- condensées avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, engendrent une benzylidénique liquide (10) tandis que les cétones disubstituées en α.α, du type -CR^2-CO-CH^2-, donnent des combinaisons benzylidéniques cristallisées. En plus de cet argument de valeur limitée, il faut noter que les cétones IX et XI bouillent respectivement à 92° sous 15 mm. (11) et 185° (12), et que, par suite, leurs combinaisons benzylidéniques doivent distiller sous 10 mm. aux environs de 200° plutôt que de 150° ;

2° Nous nous demandons alors si la dihydrocamphorone I ne connaîtrait pas des réflexes cétoniques anormaux et si elle ne donnerait pas une combinaison benzylidénique en ω, ou ω' (ou même en β ou β') ; la combinaison benzylidénique anormale à caractériser bout en effet 40 degrés environ plus bas que celle qui a été préparée ; or, des isomères ont des points d'ébullition d'autant plus bas que leurs formules développées ont une structure plus ramifiée.

Bien des vérifications approfondies seront nécessaires avant que cette idée prenne figure de conclusion.

hexanique sont relatées par différents auteurs, mais ne portent, à notre connaissance, que sur un groupe gem. diméthyle qui devient :



(8) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 358.
(9) R. Cornubert et R. Humbau, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 807.
(10) α-Méthylcyclohexanone, *Bull.*, 1926, t. 39, p. 1621 ; α-méthylcyclopentanone, thuyone, menthone, *Bull.*, 1929, t. **45**, p. 1148 ; β-méthyl-α'-méthylcyclohexanone, *Bull.*, 1928, t. **43**, p. 804 ; β-méthyl-α'-propylcyclohexanone, *Bull.*, 1929, t. **45**, p. 589 ; γ-méthyl-α-propylcyclohexanone, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 1077 ; γ-méthyl-α-méthylcyclohexanone (essais inédits) ; isopropylcyclopentanone (ce mémoire); avec des agents de condensation autres que l'acide chlorhydrique, ces benzylidéniques peuvent être obtenues à l'état cristallisé.
(11) Kötz et Michels, *Lieb. Ann.*, 1906, t. 350, p. 204.
(12) Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 785.

En résumé, la combinaison benzylidénique anormale engendrée par la dihydrocamphorone (α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone), n'est pas identique à la benzylidène-α.α-méthylisopropylcyclopentanone. L'α.α-méthylisopropylcyclopentanone s'obtient, semble-t-il, exempte de dihydrocamphorone, par méthylation de l'isopropylcyclopentanone par la méthode à l'amidure de sodium; elle en contient au plus une très petite quantité.

Partie expérimentale.

La cétone requise a été obtenue par la série des opérations qui suivent :

1° Préparation de l'isopropylcyclopentanone par l'intermédiaire de l'isopropylidènecyclopentanone ;

2° Méthylation de l'isopropylcyclopentanone ;

3° Séparation de l'isopropyl- et de la méthylisopropylcyclopentanones.

La cétone désirée a alors été condensée avec la benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; nous avons enfin profité de cette recherche pour examiner le comportement de l'isopropylcyclopentanone vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence du même agent de condensation.

A. *Préparation de l'isopropylidènecyclopentanone.*

Pour cette préparation MM. Vavon et Apchié (13) recommandent de condenser la cyclopentanone avec l'acétone, non pas sous l'influence de l'éthylate de sodium comme l'avait fait Wallach, mais par le méthylate de sodium ou par la soude. Ces auteurs ont donné la préférence à l'emploi du méthylate de sodium et ont obtenu 29 gr. du corps cherché à partir de 50 gr. de cyclopentanone, l'opération totale durant une semaine.

Il nous a paru plus commode d'utiliser la méthode à la soude qui a fourni à Vavon et Apchié 27-28 gr. de dérivé isopropylidénique en une semaine à partir de 50 gr. de cyclopentanone. Nous avons cherché à diminuer la durée de l'opération et avons observé qu'une agitation de 10 heures (au lieu de 40) est suffisante et qu'on peut éviter l'épuisement à l'éther, et par conséquent l'allongement de l'opération par la dessiccation de ce dernier. Finalement notre mode opératoire est le suivant (il reproduit en partie celui de MM. Vavon et Apchié) : 125 gr. d'acétone sont dissous dans 500 cc d'eau contenant 30 gr. de soude; sur la précédente solution on verse 50 gr. de cyclopentanone et agite mécaniquement pendant 10 heures (14). On dilue ensuite avec 200-300 cc. d'eau, acidifie

(13) Vavon et Apchié, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 667.

(14) Ce sont les poids indiqués par Vavon et Apchié. Pour fabriquer la cyclopentanone nous avons utilisé la méthode si rapide de ces auteurs (13). Il résulte d'essais systématiques réalisés par l'un de nous et J. Garnier que cette quantité de soude (30 gr.) représente nettement

légèrement par l'acide acétique, puis épuise au benzène (si l'on n'ajoute pas d'acide acétique, la séparation des deux couches benzénique et aqueuse, est souvent très longue). La solution benzénique est neutralisée au carbonate de sodium, le benzène est immédiatement chassé ce qui élimine aussi l'excès d'acétone et l'eau ; le résidu est ensuite fractionné dans le vide. On obtient ainsi généralement 26-27 gr. d'isopropylidènecyclopentanone en trois jours ($Eb_{13} = 80\text{-}82°$) ; dans certains cas nous avons recueilli davantage. On récupère quelques grammes de cyclopentanone.

B. — *Hydrogénation de l'isopropylidènecyclopentanone.*

L'hydrogénation a été effectuée catalytiquement au moyen d'un nickel formique à la température de 60° en opérant en solution alcoolique. L'isopropylcyclopentanone régénérée de sa semicarbazone, a présenté les constantes suivantes :

$Eb^{10} = 86°$; $d_{15,5} = 0{,}9044$; $n_D^{15,5} = 1{,}4451$; R.M. tr., 37,08 ; calc., 36,96

nombres en accord avec ceux donnés par Wallach (15).

C. — *Méthylation de l'isopropylcyclopentanone.*

L'isopropylcyclopentanone dissoute dans l'éther à raison de 800 cc. de solvant pour 100 gr. de cétone, est traitée par la quantité calculée d'amidure de sodium puis par l'iodure de méthyle suivant le mode opératoire habituel. L'action de l'amidure a été assez énergique ; la réaction de méthylation s'est développée d'elle-même, mais sans violence. Après que l'une et l'autre réactions se furent calmées, un chauffage de 3 à 4 heures a été pratiqué. Par le traitement d'usage, nous avons obtenu en tout 128 gr. d'un mélange passant à 106–110° sous 88 mm. à côté de 15 gr. de produits de condensation. Craignant de ne pouvoir séparer les deux cétones homologues par l'action fractionnée de la semicarbazide, nous avons refractionné notre produit et l'avons divisé en les portions :

79–81	A....................	97 grammes
81–83	B....................	9 —
83–89	C....................	17 —

de façon à concentrer le produit cherché.

la quantité optima ; il résulte aussi d'essais poursuivis avec J. Garnier qu'il ne faut pas agiter pendant moins de 10 heures sans quoi le rendement baisse. De plus on peut réduire la quantité d'acétone à 100 gr. en agitant pendant 20 heures ; le rendement est alors à peine diminué.

(15) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1912, t. 394, p. 370.

D. — *Séparation de l'isopropyl- et de la méthylisopropylcyclopentanones.*

Les précédentes fractions A, B, C ont été séparément soumises à l'action fractionnée de la semicarbazide ; le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium ont été dissous dans la quantité minima d'eau ; on a ajouté la cétone et rendu homogène par le minimum d'alcool.

Nous nous limiterons aux quelques détails qui snivent qui concernent la fraction A. Lors de la première et de la deuxième actions de la semicarbazide, un précipité abondant s'est formé en 3 heures ; aux suivantes un précipité n'a commencé à se manifester qu'au bout de deux jours. De plus la semicarbazone engendrée dans les deux premiers traitements est si peu soluble dans l'alcool froid qu'après l'essorage de la semicarbazone formée, l'addition d'eau au liquide filtré n'a pour ainsi dire pas donné de nouveau précipité ; au contraire, lors des traitements suivants, le même mode opératoire a nettement accru la quantité de précipité. L'ensemble des opérations peut être résumé dans le tableau suivant :

Traitement	Cétone	Chl. de semicarbazide	Durée de contact	F. de la semicarbazone	
				Port. principale	Résidu
I..........	97 gr.	20 gr.	1 jour	190 env.	180 env.
II..........	64 —	20 —	1 —	190 —	175 —
III..........	40 —	20 —	4 jours	165 —	150 —
IV..........	15 —	15 —	4 —	165 —	155 —
V..........	6 —	8 —	5 —	155 —	150 —

Les fractions B et C ont été traitées de la même manière et ont donné des résultats identiques, mais la quantité de semicarbazone fondant à 190°, proportionnellement plus faible avec la portion B, était très petite avec la portion C.

Finalement, par recristallisation des portions de points de fusion voisins, nous avons obtenu 35 gr. de semicarbazone d'α-isopropylcyclopentanone fondant de 190 à 196° suivant la vitesse de chauffage, mais fondant en même temps que la semicarbazone d'isopropylcyclopentauone pure et que le mélange des deux échantillons, et 24 gr. de semicarbazone fondant à 170-172°, substance plus soluble dans l'alcool que la précédente. L'analyse de cette substance a montré qu'il s'agit d'une semicarbazone de méthylisopropylcyclopentanone. — Trouvé : N 0/0, 21,6. — Calculé pour $C^{10}H^{19}ON^{3}$: 21,3.

L'hydrolyse de cette semicarbazone a été effectuée sans difficulté

par l'acide sulfurique à 10 0/0 et a donné un liquide mobile d'odeur fortement camphrée répondant à la composition d'une méthylisopropylcyclopentanone. *Analyse.* — Trouvé : 11,59; C 0/0, 76,64. — Théorie pour $C^9H^{16}O$: H 0/0, 11,43 ; C 0/0, 77,14. Les constantes de cette cétone sont les suivantes :

$Eb_{15} = 97°,5$; $d_{16,5} = 0,9067$; $n_D^{16,5} = 1,4495$; R.M. calc. 41,57; tr. 41,46

E. — *Condensation de la méthylisopropylcyclopentanone et de l'aldéhyde benzoïque.*

3 gr. de cette cétone (1 mol.) ont été mélangés avec 2gr,5 d'aldéhyde (1 mol.) et saturés d'acide chlorhydrique à la température de — 15°. Au moment de la saturation le mélange était jaune et mobile; la teinte a foncé peu à peu, et, au bout de 48 heures de contact, le liquide était devenu rouge carminé et un peu visqueux. Après le traitement habituel, le produit a été fractionné sous 27 mm. ce qui a fait isoler :

	gr	
80-100.........	0,2	Matières premières inaltérées
208-209........	3,9	Liquide jaunâtre très visqueux
Résidu... ...	0,5	Produit noirâtre extrêment visqueux

La portion 208-209 s'est prise en masse, et, par cristallisation dans l'alcool, a donné un produit pour ainsi dire blanc fondant à 61°. C'est la benzylidénique cherchée. *Analyse.* — Trouvé : H 0/0, 9.02; C 0/0, 84,09. — Calculé pour $C^{16}H^{20}O$: H 0/0, 8,77; C 0/0, 84,21.

Le résidu, repris à l'alcool, a donné également quelques cristaux fondant à 58°, constitués par conséquent par la même benzylidénique.

F. — *Condensation de l'isopropylcyclopentanone et de l'aldéhyde benzoïque.*

10 gr. de cétone (1 mol.) ont été mélangés à 17 gr. d'aldéhyde (2 mol.), puis refroidis à — 15° ; la saturation par l'acide chlorhydrique a communiqué au liquide une coloration rouge foncé et une certaine viscosité. Après 24 heures de contact on a traité à la manière habituelle. Le fractionnement sous 15 mm. du produit de la réaction a donné :

Produits inaltérés.................	2 gr.
175-230 (palier à 196)..............	5
230-260 (palier à 240)..............	10
Résidu..........................	5

De la deuxième portion qui représente la combinaison benzylidénique, nous n'avons pu extraire que des produits visqueux, bien que Wallach (15) indique qu'elle fonde à 79-80°. Un nouveau fractionnement de la troisième portion a fourni 4gr,5 d'une matière de

point d'ébullition supérieur à 230° sous 15 mm. Ce liquide était assez visqueux; six mois après, sa viscosité avait nettement augmenté; après trois nouveaux mois il donnait des écailles par pression avec un agitateur. Enfin, au bout d'un an, nous avons repris par l'alcool, mais nous n'avons obtenu que des produits visqueux.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 77. — Action de quelques acides organiques sur le d-pinène α; par MM. Marcel DELÉPINE, Jean REISMAN et Edouard SUAU.

(24.6.1930.)

Ce travail est une continuation des recherches de M. Delépine (1) sur l'origine du fenchol dans la réaction de Bouchardat et Lafont, lors de la fixation des acides par l'essence de térébenthine. Pour simplifier, nous nous sommes servis de *d*-pinène α de l'essence de pin d'Alep, aussi pur que possible, rectifié récemment sur le sodium, ayant $\rho_D = +41°,6$ à 18°. soit $[\alpha]_D = +48°,3$ (ρ = rotation sous un dm.). On admet que ce pinène représente l'espèce dextrogyre avec quelques centièmes d'antipode lévogyre. Nous n'avons pas étendu nos expériences au nopinène ou *l*-pinène β, les essais antérieurs avec l'acide benzoïque (1), l'acide trichloracétique (1) et l'acide picrique (2) ayant montré que ce carbure, à la vitesse initiale près, conduisait aux mêmes résultats qualitatifs, ce qui n'a rien que de naturel, d'après les explications qu'on en peut donner.

Ces recherches, auxquelles il faut ajouter celles de Haller avec l'acide tétrachlorophtalique (3), ont abouti à la conclusion formelle qu'il se forme toujours, dans les conditions relatées. des éthers de bornyle, d'isobornyle et de fenchyle, tandis que les carbures récupérés comprennent ordinairement du pinène non altéré, du camphène, du limonène (avec plus ou moins de produits dits d'inversion de ce dernier).

Dans une première série de nouvelles expériences, exécutées par M. Reisman (4), nous nous sommes adressés arbitrairement à quelques acides mentionnés dans des brevets, le libellé de ces brevets devant nous fournir une marche toute tracée : c'est la raison pour laquelle nous avons examiné l'acide salicylique, l'acide oxalique, l'acide *o*-benzoylbenzoïque. Dans les descriptions de ces brevets, qu'on trouvera plus loin sommairement, on ne mentionne pas que les bornéols soient souillés d'alcool fenchylique. On était en droit de se demander, au point de vue purement scientifique, si leurs auteurs avaient eu la main si heureuse que leurs procédés donnassent des bornéols exceptionnellement purs. Et inversement que les autres expérimentateurs n'eussent accidentellement choisi que les acides propices à la formation de fenchol.

Comme ce n'est pas impossible *a priori*, tel ou tel acide, en raison de sa configuration, ou des circonstances d'emploi (température, dilution, etc.) pouvant orienter les réactions dans un sens unique, nous avons cru devoir refaire des expériences personnelles.

)n verra qu'il se forme toujours de l'alcool fenchylique et que ıous n'avons pas su éviter les modifications des carbures.

Avec M. Suau (5) nous avons eu un ordre de préoccupations un ɪeu différent. D'après les travaux précédents, on a le sentiment ɪue la réactivité des acides vis-à-vis du pinène est en relation ɪvec leur constante de dissociation aqueuse, la combinaison 'effectuant d'autant plus rapidement que cette constante est ɪlus élevée. Ainsi, en se reportant aux travaux connus, on rouve que l'acide chlorhydrique (K = 0,80) se combine avec l'essence, dès le contact; l'acide sulfurique (0,60), de même; l'acide richloracétique (0,30) se combine presque aussitôt que dissous; acide picrique (0,16) demande quelques minutes à 150°, une 1/2 h. . 120°; l'acide oxalique (0,038) exige quelques heures à 140°; l'acide étrachlorophtalique (0,025), 30 h. à 100-105°; l'acide salicylique).0011), 50 h. à 130-135°; l'acide *o*-benzoylbenzoïque (0,00037), 0 h. à 140°; l'acide benzoïque (0.000066), 50 h. à 145-150°; l'acide .cétique (0,000018), 60 h. à 100°.

Nous avons alors pensé à faire réagir les acides mono- et dichloacétiques, dont les constantes respectives (0,0155 et 0,05) sont ntermédiaires entre celles de l'acide salicylique et de l'acide étrachlorophtalique pour le premier, de l'acide oxalique et de 'acide picrique pour le second.

En fait, l'acide monochloracétique (0,0155) se combine assez rapilement (80 0/0 en 35 h. à 110-112°) et l'acide dichloracétique (0,05), rès rapidement (63,6 0/0 après 1/4 d'heure à la temp. ord.). Ces leux acides se rangent bien à la place prévue. Il ne s'agit là que l'impressions qualitatives qu'on ne saurait nullement, étant dounées le conditions différentes de toutes ces expériences, transforner en conséquences quantitatives. Dans aucune de ces réactions, l ne s'agit d'équilibre entre la matière initiale et les produits de la éaction.

Avec l'acide monochloracétique, nous avons obtenu des quanités inusitées d'éthers fenchyliques, près de 30 0/0 des éthers otaux et, en plus, nous avons été assez heureux pour isoler parmi es carbures résiduels une portion plus volatile que de coutume, commençant à bouillir à 143°, que nous sommes en mesure de considérer comme un fenchène. M. Delépine avait déjà noté expressment que les carbures de tête pouvaient bouillir plus bas que le pinène initial (1, p. 1471; 1, p. 1478) à partir de 153°, mais le peu le matière recueillie n'avait pu permettre un examen plus approondi. L'observation d'un fenchène est théoriquement très imporante; elle prouve qu'il a dû se former un éther d'un fenchol β, stéréoisomère du fenchol α ordinaire au même titre que l'isoborıéol (bornéol β) est stéréoisomère du bornéol ordinaire (bornéol α), t que cet éther de fenchol β s'est transformé en carbure de la nême façon que les éthers isobornyliques se transforment partiellement en camphène au cours de le fixation. Dans le cas particulier le l'acide monochloracétique. des quantités considérables de camphène furent isolées en nature (156 gr. de camphène solide sur 1000 gr. de pinène mis en expérience), attestant la décomposition l'une quantité inusitée d'éther isobornylique. Cependant ce der-

nier subsiste en partie et ce fut avec cet acide qu'on en trouva le plus, jusqu'à 20 0/0 dans les dernières cristallisations de bornéol. Il aurait été intéressant de démontrer qu'il subsistait de même de l'éther de fenchol β, mais ce problème que nous ne discuterons pas ici eût été beaucoup plus difficile à résoudre, car ce fenchol, dont la connaissance relativement récente est due à Kenyon et Priston, ne se distingue pas aussi nettement de son isomère que les bornéols (7). Il s'en forme environ un dixième dans la réduction de la fencbone; nous retiendrons seulement de l'important travail des savants anglais que l'oxydation des deux isomères fenchyliques redonne la même fenchone. (On ne peut appeler l'alcool β, isofenchol, ce mot ayant été antérieurement appliqué à un alcool différent du stéréoisomère β; on en reparlera d'ailleurs plus loin).

On mentionnera, chemin faisant, d'autres observations importantes; nous croyons devoir rappeler que les séparations ne furent souvent effectives qu'au prix de fractionnements minutieux et répétés, tant pour les solides que pour les liquides; on trouvera traces de ces efforts dans les thèses de M. Reisman et de M. Suau. Pour fixer les idées, voici un exemple; au premier tour de rectification des éthers monochloracétiques, on fit 16 portions passant de 80-90° à 145-150° sous 15 mm.; la partie éther avait une rotation sous un décimètre allant de 0° à + 27°; après 8 tours, avec fractionnements de 126-128° à 137°,5 on avait des éthers de tête ayant ρ = — 43°,5, les éthers de queue ayant ρ = + 29°,5. Dans ces fractionnements, on avait jusqu'à 20 portions. Pour les carbures, nous allâmes jusqu'à 30 fractions, avec un nombre de tours considérable. Nous avons acquis au cours de ces recherches la conviction qu'on n'atteint pas les carbures purs, ni même de mélanges rigoureusement binaires et que les calculs appliqués à de semblables mélanges n'ont qu'une valeur approximative, dout il faut d'ailleurs se contenter pour le moment.

Voici quelques renseignements sur la marche générale suivie. Après le temps de chauffage adopté pour le mélange d'acide et de pinène, on titre l'acide non combiné; on neutralise avec la quantité voulue de soude ou de carbonate de sodium suivant les cas puis on entraîne les carbures par la vapeur d'eau qui n'enlève que peu d'éthers; si c'est possible, le résidu composé d'éthers est distillé ou même fractionné. Les éthers sont saponifiés par la lessive de soude, ordinairement en présence d'alcool éthylique; on chasse cet alcool (on le rectifie ensuite avec une bonne colonne pour en séparer un peu d'alcools terpéniques); les alcools terpéniques restant après le départ de l'alcool éthylique sont entraînés à leur tour à la vapeur, en mettant de côté les premières parties généralement pâteuses. Si elles sont suffisamment molles, on les essore longuement pour les séparer en liquide et solide.

Les solides sont systématiquement cristallisés dans de l'éther de pétrole bouillant au-dessous de 70°; dans les parties les plus solubles, on trouve l'alcool fenchylique. Les cristaux sont retraités à l'éther de pétrole, s'ils fondent au-dessous de 204-205°. Les liqueurs pétroliques mères sont distillées dans une petite cornue; les alcools passés de 195 à 215° sont recueillis dans de petits cris-

tallisoirs en trois ou quatre portions qu'on essore en une partie liquide et une partie solide; la partie liquide redistillée s'étale de nouveau ; on recommence l'essorage ; les solides recristallisés dans l'éther de pétrole se scindent en cristaux et solution pétrolique, etc. On a, d'un côté, tous les bornéols solides ; de l'autre, des alcools liquides.

Les parties liquides (195-200°) qui ne recristallisent plus à la température ordinaire ne sont pas de l'alcool fenchylique pur, mais seulement un mélange riche en cet alcool, qu'il faudrait soumettre à de nouvelles rectifications si l'on voulait arriver au fenchol solide pur, comme s'y sont acharnés Bouchardat et Lafont. Nous nous en sommes tenus au mélange liquide, parce que nous savions pouvoir y caractériser l'alcool fenchylique par transformation en fenchonoxime β, d'après les indications de M. Delépine (6). Nous rappelons que la fenchonoxime β pure fond à 123°, qu'elle a $[\alpha]_D = 129°,3$ dans l'alcool absolu et que ce pouvoir rotatoire passe à 169-170°, si on ajoute un peu d'acide chlorhydrique. On a pris soin de transformer chaque fois les alcools liquides, d'après ces données. La fenchonoxime provient aussi bien de l'alcool fenchylique ordinaire que de son stéréoisomère. Les alcools liquides peuvent contenir 8 substances : les deux bornéols α et β, les deux fenchols α et β, chacun d'eux y étant sous une forme active prédominante, accompagnée d'un peu de son inverse optique. Si l'on voulait étudier les courbes de fusion de tels mélanges, on voit combien le problème serait ardu.

L'alcool solide est toujours un mélange de bornéol et d'isobornéol, chacun légèrement racémisé, puisque l'essence initiale l'est, (ou parce qu'il y a parfois des réactions racémisantes).

Pour se rendre compte de la proportion d'isobornéol, on peut s'appuyer sur les pouvoirs rotatoires observés dans l'alcool et le toluène, comme l'a indiqué M. Haller.

Sachant que les pouvoirs rotatoires du bornéol et de l'isobornéol *purs* sont respectivement 37°,33 et — 32°,9 dans l'alcool, 37°,87 et — 18°,93 dans le toluène, si $[\alpha]_D$ et $[\alpha]'_D$ représentent les pouvoirs rotatoires des alcools solides observés dans l'alcool et le toluène, on aura la proportion x ou x' d'isobornéol d'après les relations :

$$x = \frac{37,33 - [\alpha]_D}{70,23} \text{ (dans l'alcool)}; \quad x' = \frac{37,87 - [\alpha]'_D}{56,80} \text{ (dans le toluène)}.$$

Les deux mesures, indépendantes, de x et x' doivent être concordantes, s'il n'y a bien que deux corps (A) :

Mais, puisque l'on ne s'adresse pas aux espèces pures, il convient d'apporter une légère modification. On peut supposer, à titre d'approximation, que le bornéol et l'isobornéol sont aussi racé-

(A) Nous avons pris ici les valeurs de Haller. H. Pickard et Littlebury en ont donné d'antres, peu différentes (*Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 1973) : pour le bornéol, $[\alpha]_D = \pm 37,9$ dans le toluène; pour l'isobornéol, $[\alpha]_D = \pm 34,3$ dans l'alcool.

misés l'un que l'autre dans les récoltes successives des cristaux, et qu'à son tour le camphre qui en dérive et que l'on récolte *en entier sans cristallisations* l'est dans la même proportion. Si l'on appelle p la fraction de camphre actif, c'est alors $37,33 \times p$, $-32°,9 \times p$, etc., qu'il faut introduire dans le calcul de x et x' et l'on a alors :

$$x = \frac{37,33 \times p - [\alpha]_D}{70,23 \times p} \quad \text{ou} \quad \frac{37,33 - [\alpha]_D : p}{70,23} \text{ dans l'alcool ;}$$

$$x' = \frac{37,87 - [\alpha]'_D : p}{56,80} \text{ dans le toluène.}$$

Pour avoir p, on mesure le pouvoir rotatoire du camphre à la dilution c pour 100 cc. d'alcool absolu; d'après Landolt, avec le camphre pur, on a : $[\alpha]_D = 41°,982 + 0,1182c$; si l'on obtient un pouvoir rotatoire inférieur, tel que C, on suppose qu'il n'y a que $C : [\alpha]_D = p$ de camphre actif. Voici un exemple complet. Un bornéol a donné $[\alpha]_D = 28°,7$ dans l'alcool absolu, $[\alpha]'_D = 30°,1$ dans le toluène; le camphre correspondant à la concentration 9,85 0/0 a donné $C = 41°,6$; à cette dilution, le camphre pur donnerait 43°,15: d'où $p = 0,964$. On a alors $x = 0,108$, d'après la détermination dans l'alcool, et $x' = 0,110$, d'après la détermination dans le toluène. Cette concordance est une bonne vérification de l'exactitude des mesures.

Il y a une autre façon de raisonner qu'a utilisée M. Austerweil (8), et qui relie les mesures de pouvoirs rotatoires dans l'alcool et le toluène l'une à l'autre; elle consiste à dire que, les pouvoirs rotatoires du bornéol étant à peu près les mêmes dans l'alcool et dans le toluène, alors que ceux de l'isobornéol, avec un signe contraire, sont à peu près deux fois plus forts (en valeur absolue) dans l'alcool que dans le toluène, chaque centième d'augmentation du pouvoir rotatoire quand on passe du solvant alcool au solvant toluène, décèle la présence de deux centièmes d'isobornéol. En réalité, on passe de — 32,9 à — 18,9, de sorte que le coefficient est non pas 2, mais 2,35. Dans le cas précédent, on trouverait une teneur en isobornéol de $(30,1 - 28,7) \times 2,35 : 28,7 = 0,114$; les deux mesures se trouvent liées l'une à l'autre, au lieu d'être indépendantes comme ci-dessus.

On peut aussi s'appuyer sur des phénomènes en quelque sorte plus tangibles. Si l'on transforme du *d*-bornéol α pur en *d*-camphre, on a entre les pouvoirs rotatoires du camphre et du bornéol en solutions alcooliques (aux environs de 10 0/0) le rapport $R = 43,15 : 37.33 = 1,156$. S'il y a de l'isobornéol, ce rapport changera, puisque l'isobornéol de pouvoir rotatoire — 32°,9 à l'état pur donne le même camphre. Pour une proportion x, il devient :

$$R = \frac{43,15}{(1-x)\,37,33 + x\,(-32,9)} = \frac{43,15}{37,33 - 70,23\,x}$$

$$\text{d'où } x = \frac{37,33 - 43,15 : R}{70,23}$$

Le rapport R varie très vite : 1 0/0 d'isobornéol le fait passer déjà à 1,177 ; 5 0/0, à 1,274 ; 10 0/0, à 1,42, etc. Il importe d'ailleurs peu que les substances soient pures ou racémisées, chacun des termes se trouvant diminué dans la même proportion. On reconnait sans peine que x trouvé ci-dessus s'identifie avec l'expression indiquée plus haut (cas de l'alcool). Dans l'exemple cité, le rapport R (daus l'alcool) serait 41,6 : 28,7 = 1,45 et x, forcément égal à 0,108.

Récemment, M. Austerweil a publié des expériences d'après lesquelles le nopinène chauffé avec l'acide benzoïque à 140° engendre du bornéol et de l'isobornéol, alors que le pinène gauche pur donne un bornéol pur, presque exempt d'isobornéol (8). Pris à la lettre, ceci est en contradiction avec les expériences antérieures de M. Delépine auquel le pinène droit de l'essence d'Alep avait fourni de l'isobornéol dans des proportions de 7 à 13 0/0, suivant les fractions récoltées. En réalité, les chiffres de M. Austerweil conduisent presque aux mêmes conclusions.

Tout d'abord, M. Austerweil considère comme pur le pinène gauche synthétique dont il s'est servi, provenant de l'isomérisation du nopinène par la colophane (9). Son pinène a $\rho_D = -39°,4$, soit $[\alpha]_D = -45°,3$. Comme le d-pinène α d'essence de pin d'Alep $\rho_D = 42°$ n'est déjà pas considéré comme optiquement pur, le pinène gauche précité l'est certainement encore moins, sans qu'on sache quelle substance abaisse son pouvoir rotatoire. Quoi qu'il en soit, ce pinène chauffé avec l'acide benzoïque à 138-143° a fourni à M. Austerweil un bornéol ayant $[\alpha]_D = -25°,92$ dans l'alcool et $-26°,6$ dans le toluène, tandis que le camphre avait $[\alpha]_D = -33°,7$, d'où le rapport R = 1,30. Ce rapport indique près de 6 0/0 d'isobornéol, et non un bornéol qui en soit presque exempt. En appliquant le raisonnement même de M. Austerweil sur les différences des pouvoirs rotatoires des bornéols en milieu alcoolique, puis toluénique, on aurait $(26,6 - 25,92) \times 2,35 : 25,92 = 0,062$. La différenciation invoquée entre le pinène et le nopinène n'est donc pas catégorique, comme le croit M. Austerweil ; ses expériences, autant que les miennes, indiquent la production simultanée de bornéol et d'isobornéol.

La transformation des bornéols en camphre a été effectuée en oxydant 1 p. d'alcool avec un mélange de 0,75 p. d'acide nitrique fumant et 2,25 p. d'acide nitrique à 36 Bé, précipitant par l'eau, puis sublimant en présence de chaux vive (10). On constate que les récoltes successives de bornéols ont des pouvoirs rotatoires d'autant plus faibles qu'elles proviennent des portions plus solubles, ce qui tient à leur richesse de plus en plus grande en isobornéol (plus soluble) ; mais les camphres qu'elles fournissent ont des activités optiques sensiblement égales, ce qui est une autre preuve que l'abaissement de pouvoir rotatoire est bien dû à de l'isobornéol gauche qui fournit le même camphre que le bornéol dextrogyre.

Dans les carbures, on peut trouver du pinène, du camphène, du limonène (du dipentène en partie) et du terpinolène. Exceptionnellement, comme cela a été dit plus haut, avec l'acide monochloracétique, on a caractérisé un fenchène. Nous avons aussi rencontré le terpinène dans une circonstance spéciale.

Le pinène a été reconnu par transformation en acide pinonique,

dans des conditions qui permettent d'affirmer qu'on le retrouve très sensiblement inaltéré. La fraction suivante contient du pinène et du camphène; si on ne peut isoler celui-ci en nature, ce qui est le cas le plus courant, on le révèle par sa dispersion rotatoire spéciale, ou bien en le transformant en un mélange de chlorhydrates de pinène et de camphène dont le pouvoir rotatoire s'élève par traitement à l'acétate de sodium (procédé indiqué par Bouchardat et Lafont) (11), ou enfin par sa combinaison avec l'acétate mercurique dont on le régénère, suivant les indications de Balbiano (12). Le limonène ou le dipentène ont été reconnus, en dehors de leur point d'ébullition et de leur odeur, par transformation en tétrabromures cristallisés. Le terpinolène vient à la suite (Eb. > 184°) et se caractérise par transformation en tétrabromure inactif F. à 116-117°. Le terpinène l'est par son nitrosite F. à 155°.

I. — *Action de l'acide salicylique* (M. Reisman).

En 1904, Tardy (13) fit réagir l'acide salicylique sur l'essence de térébenthine française; la même année, la *Chemische Fabrik von Heyden* (14) publia un brevet pris l'année précédente, ayant trait à la même réaction. L'un et l'autre spécifiaient que, par chauffage de poids égaux d'acide et d'essence, on obtenait un éther dont la saponification donnait de l'acide salicylique et des alcools terpéniques, essentiellement de la série du bornéol.

Plus tard, M. Austerweil prit un brevet (15) concernant l'action de l'acide salicylique sur le nopinène (β-pinène) en présence d'un catalyseur acéto-borique. De même que les précédents, il ne parle que de la formation d'un éther bornylique; plus récemment encore (8), il décrivit une réaction avec le pinène gauche résultant de l'isomérisation du nopinène et obtint un bornéol presque pur assez racémisé (avec seulement des traces d'isobornéol).

Dans un autre travail de Mulany et Watson (16), il est dit qu'en chauffant le pinène avec 2 p. d'acide salicylique à 110° pendant 17 h. et montant graduellement à 150°, en 11 autres heures, on obtient 70,8 0/0 d'un éther dont la saponification fournit une masse semi-solide qui, pressée dans du papier buvard, donne du bornéol pur. (Dans la référence des *Chem. Abst.*, on ne dit pas ce qu'était la partie liquide).

Il existe sans doute encore d'autres recherches, mais on voit que depuis l'origine, en 1903, jusqu'en 1927, on ne s'est pas préoccupé d'établir la présence d'éther fenchylique, ce qui est notre but.

Nos expériences ont porté successivement sur l'acide salicylique opposé à 1, puis 2 et 2,6 parties de *d*-pinène α.

A. — On est parti de 250 gr. de pinène et de 250 gr. d'acide salicylique chauffés à 130-135°. Après 2 h., on entend un grésillement, dû vraisemblablement à une décomposition de l'acide, avec production d'un peu de gaz carbonique et de vapeur d'eau, décomposition dont nous ne nous sommes pas préoccupés. Après 50 h., 44 0/0 d'acide avaient disparu; l'acide non combiné fut séparé en partie tel quel par essorage après refroidissement, le reste par combi-

aison avec la soude. Les carbures chassés, il resta 170 gr. d'un ther brut ayant $[\alpha]_D = + 25°,4$ dans l'éther ordinaire.

La saponification de l'éther saiicylique a fourni des récoltes uccessives de bornéols solides (F. à 203-204°), ayant des pouvoirs otatoires de plus en plus faibles à mesure qu'ils étaient plus olnbles, tout en fournissant le même camphre. Exemples :

	$[\alpha]_D$ Alcool	Toluène	$[\alpha]_D$ du camphre	R	Isob. 0/0
Bornéol de 1re cristallis.	27°1	28°3	35°3	1.30	5.8
ornéol de 4e cristallis.	21,7	25,6	35,3	1.62	15.0

On obtint 8 gr. d'alcools liquides dont on put dériver un camphre iquide (ayant 45°,7 dans l'alcool), puis une fenchonoxime β fondant à 122°, ayant $[\alpha]_D = + 112°$ dans l'alcool et 136°,9 après addition de ClH.

Les carbures n'avaient guère qu'un pouvoir rotatoire $\rho = + 5°,3$; ls bouillaient de 157 à 186° ; on n'y retrouva plus de pinène; on aractérisa du camphène dans la fraction 157-162°, tant par sa ispersion plus forte que celle du pinène, que par sa transformation suivant le procédé de Balbiano. Du dipentène fut reconnu dans la fraction 178-181° et du terpinolène dans la fraction de queue, 184-186°.

Ce qui caractérise cette expérience, c'est une certaine racémisation des bornéols et des carbures. Celle des bornéols est 0,183; si l'on estime que l'essence primitive contenait 0,05 de racémique, cela ne fait cependant qu'une proportion de 0,067 de dextrogyre changé en lévogyre, soit 0,134 de racémique surajouté.

B. — On a pris 500 gr. de pinène et 250 gr. d'acide saiicylique. Après 50 h. à 130-135°, on avait 57 gr. d'acide non combiné.

Le camphre avait $[\alpha]_D = 37°,5$, indiquant encore une racémisation. Les alcools solides séparés les premiers contenaient 7-8 0/0 d'isobornéol. Avant fractionnement, on obtint 12 gr. du mélange liquide d'alcools, puis finalement 8 gr., très riches en fenchol qui ne furent pas autrement examinés.

Les carbures bouillaient de 154 à 180°, avec des rotations sous un décim. allant de 34°,7 à 60°,1 ; ils étaient donc beaucoup plus actifs que les précédents. On a caractérisé le pinène par la semicarbazone de l'acide pinonique ayant $[\alpha]_D = 85°$, sensiblement comme avec le pinène initial; les fractions de queue donnèrent aisément du tétrabromure de *d*-limonène (F. 105° ; $[\alpha]_D = 53°,3$) mêlé d'un peu de tétrabromure de dipentène.

C. — On chauffa 60 h. à 130-135°, 650 gr. de pinène et 250 gr. d'acide saiicylique ; il resta 47 gr. d'acide non combiné ; on retira 390 gr. de carbures et 320 gr. d'éthers bruts dont la saponification fournit 165 gr. d'alcools. Les alcools solides avaient $[\alpha]_D$ allant de 28°,7 à 27°,1 dans l'alcool et de 30°,4 à 30°,1 dans le toluène et contenaient de 4-5 0/0 à 7-8 0/0 d'isobornéol. Les camphres correspondants avaient tous 37°,6 (à 10 0/0 environ dans l'alcool) ; R = 1,27 à 1,38.

Il s'était formé beaucoup plus d'alcools liquides, soit 26 gr. n'ayant que $[\alpha]_D = + 5°,5$.

Quant aux carbures, ils contenaient encore du pinène (environ 54 gr.), puis du limonène très actif ($\rho = 66°,8$), dont on put former un tétrabromure très actif ($[\alpha]_D = 67°,8$).

On voit que plus la dilution de l'acide est grande, plus la réaction échappe à la racémisation; dans tous les cas, il se forme des éthers de bornyle, d'isobornyle et de fenchyle.

D. — Dans une autre expérience, nous avons distillé les éthers: au début, il passe de petites quantités d'acide salicylique pouvant provenir d'une extraction incomplète de l'acide libre ou d'une décomposition d'un peu d'éther de terpinéol ou même de salicylate d'isobornyle; ensuite, entre 186 et 200° sous 13 mm., passent les éthers de fenchyle, d'isobornyle et de bornyle. Leur saponification a fourni des alcools solides et liquides; les alcools solides ont donné un camphre ayant $[\alpha]_D$ voisin de 40°. Nous avons donc eu, dans tous les cas, une racémisation moins importante que celle observée par M. Austerweil (8). Nous ne pouvons en donner la raison.

II. — *Action de l'acide oxalique* (M. Reisman).

L'action de l'acide oxalique sur l'essence de térébenthine fut signalée en premier lieu, en 1853, par Marcelin Berthelot qui, ayant chauffé l'essence et l'acide ensemble à 100° pendant 73 h., puis 130 h., vit la rotation passer de — 35°,4 à — 15° et à — 9° et constata la modification des carbures (17).

Ce n'est que longtemps après qu'on trouve mention de l'action de l'acide oxalique sur l'essence. Dans un brevet allemand de 1900 (18), il est indiqué que cet acide anhydre, chauffé avec 5 p. d'essence à 120-130°, donne un mélange de camphre, de bornéol, d'éthers formique et oxalique d'un alcool terpénique (non spécifié). De 350 gr. d'essence (américaine), on aurait obtenu 100 gr. de camphre. En 1902, Noyes et Warren (19) reproduisent les mêmes faits; en saponifiant le produit de la réaction, on obtient un mélange de bornéol et de camphre qu'on sépare d'impuretés huileuses par refroidissement, centrifugations et lavages. Le camphre obtenu est inactif.

La même année, cependant, Schindelmelser ayant recherché les meilleures conditions de l'action de l'acide oxalique trouva qu'il était bon de ne pas dépasser 110°. Il ne trouva ni camphre, ni autre cétone. Le meilleur rendement en bornéol qu'il atteignit fut de 70 gr. de bornéol pour 350 gr. de pinène mis en œuvre (36).

En 1908, fut publié un brevet de Schering (20), d'après lequel l'action de l'acide oxalique est favorisée par des agents de contact: chlorures d'étain, de phosphore, d'aluminium, etc., de préférence avec un diluant comme le benzène, le tétrachlorure de carbone, etc., sans dépasser 70°. On obtient de l'oxalate de bornyle. Un travail du même ordre est celui de Murayama, publié en 1925; cet auteur prépara l'oxalate de bornyle en chauffant un mélange d'acide oxalique anhydre, d'essence de térébenthine et de chlorure de fer-III dans le tétrachlorure de carbone (21). Dans une autre publication, avec Abe et Yamagashi, il étudia l'action de divers autres catalyseurs (34). Parti d'essences américaines, il obtint par oxydation

les bornéols, des camphres peu actifs. N'ayant eu que des extraits de ces travaux, nous n'avons pas su si Murayama mentionnait l'alcool fenchylique.

En 1921, MM. L. Darraase, E. Darrasse et L. Dupont (22) avaient proposé de diluer les corps réagissants dans des solvants qu'ils qualifient de catalyseurs liquides parmi lesquels le meilleur est le tétrachloréthane. Avec les proportions : 40 p. d'essence, 25 p. de tétrachloréthane et 5 p. d'acide oxalique sec, on obtient presque exclusivement un oxalate de bornyle dont le poids est quadruple de celui de l'acide oxalique combiné, lequel atteint 95 0/0. L'essence non combinée n'est pas altérée et peut resservir pour le même usage. Dans une première addition au brevet précédent, les auteurs (23) ont signalé que si on augmente la dose de catalyseur, qui peut être un carbure ou un mélange de carbures, on augmente encore le rendement, et qu'en s'abstenant de carbures chlorés, on évite l'isomérisation en dipentène. Dans une autre (24), ils visent l'emploi du trichloroéthylène dans les couditlons du brevet.

Nos expériences ont été exécutées en nous étayant sur les premières données de MM. Darrasse et Dupont. On a donc chauffé à 140° jusqu'à dissolution complète 400 gr. de *d*-pinène α, 50 gr. d'acide oxalique anhydre et 250 gr. de tétrachloréthane, ce qui a exigé 4 h. On a parfaitement constaté que, sans diluant, la réaction est brutale à 140° et que le pinène disparaît ; à 100°, elle est lente et demande 8 h., tout en provoquant encore la transformation des carbures (présence constatée de dipentène et de terpinolène).

Dans l'expérience avec le tétrachloréthane, on obtint des éthers indistillables, même sous 5 mm., ayant $[\alpha]_D = 16°,5$. Leur saponification donne à la fois des bornéols solides (80 gr.) et des alcools liquides abondants (26 gr.). Les bornéols étaient très actifs (de $+ 31°$ à $29°,1$, suivant l'ordre de la récolte, dans l'alcool absolu ; de $32°,3$ à $31°,2$ dans le toluène) ; ils contenaient de 6 à 9 0/0 d'isobornéol ; le camphre obtenu avait $[\alpha]_D = + 41°,1$, dans tous les cas. Les alcools liquides contenaient de l'alcool fenchylique, qui fut transformé sans difficulté en β-fenchonoxime très active ($+ 114°$). La quantité théorique d'alcools à obtenir avec 50 gr. de $C^2O^4H^2$ serait de 115 gr. en supposant qu'il so forme des oxalates neutres, et moitié moindre, s'il se formait un éther acide. Comme, malgré les pertes, on en a eu 106 gr., il est certain qu'il se forme des éthers neutres, conformément aux termes du brevet.

Quant aux carbures, dont la séparation était rendue difficile par la présence du tétrachloroéthane (Eb. = 147°), ils contenaient du pinène inaltéré (semicarbazone de l'acide pinonique, $[\alpha]_D = + 84°,7$), du camphène caractérisé par la technique de Bouchardat et Lafont et du limonène très actif ; des portions avaient $\rho_D = + 65°,3$.

Il fut coustaté que les carbures récupérés (non fractionnés) redonnaient des éthers bornyliques avec l'acide oxalique et le tétrachloroéthane, mais avec un rendement moindre qu'au début ; bien qu'ils puissent resservir, il est exagéré de dire que le pinène non éthérifié n'est pas altéré ; ce qui est exact, c'est que le pinène non transformé est encore du pinène ayant l'activité initiale, mais il n'y en a qu'une fraction ; le reste s'est changé en carbures divers.

De ces expériences, il résulte donc que les oxalates de bornyle et d'isobornyle sont accompagnés d'oxalate de fenchyle et que, comme avec les autres acides, une partie du pinène sort isomérisé en carbures monocycliques. Grâce au tétrachloréthane, la réaction est aussi régulière qu'avec des acides plus faibles et la racémisation des alcools très peu accentuée.

Cette dernière observation atténue une conclusion que M. Austerweil avait cru pouvoir tirer de l'hydratation du pinène et du nopinène à chaud à l'aide des acides organiques, et basée seulement sur les actions respectives des acides benzoïque et salicylique; d'après cet auteur, la valeur du pouvoir rotatoire des bornéols et camphres issus de la réaction dépendrait de la force (degré d'ionisation) de l'acide employé; plus l'acide serait faible, plus le pouvoir rotatoire serait élevé (8). On voit dans le cas précédent que l'acide oxalique, acide fort, affaiblit à peine ce pouvoir rotatoire. On retrouvera de nouveaux exemples plus loin avec les acides monochloracétique et dichloracétique; on peut y joindre l'acide trichloracétique précédemment utilisé (1).

Action de l'acide o-benzoylbenzoïque (M. Reisman).

L'emploi d'acides du type $R^{I}.CO.R^{II}.CO^{2}H$ où R^{I} est un radical aromatique phénylé ou naphtylé monovalent, substitué ou non, et R^{II} un radical aromatique bivalent (comme $C^{6}H^{4}$) substitué ou non, a été préconisé dans un brevet français (25). En supposant que l'on prenne des dérivés chlorés, bromés, iodés, nitrés, méthylés, hydroxylés, alcoxylés, dans l'un ou l'autre noyau ou dans les deux, ou leurs mélanges, comme l'indique le brevet, on se trouverait en présence d'un nombre formidable d'acides à essayer. Nous nous sommes bornés à un des exemples mêmes du brevet, celui de l'acide le plus simple, l'acide o-benzoylbenzoïque. La caractéristique serait que l'on obtient du benzoylbenzoate de bornyle avec un rendement de 80 0/0, que l'excès d'essence sensiblement inaltérée peut rentrer en fabrication, ce qui n'est pas le cas des autres procédés, même de celui qui emploie l'acide salicylique qui passe pour le plus favorable. D'autres avantages sont encore énumérés.

L'exemple du brevet indique de chauffer à 140°, 100 p. d'essence française rectifiée avec 50 p. d'acide benzoylbenzoïque. Le temps n'étant pas précisé, nous avons, après quelques expériences préliminaires, chauffé pendant 50 heures. Avec 300 gr. de pinène et 150 gr. d'acide, nous avions encore 45 gr. d'acide libre, soit 70 0/0 de combiné. Nous avons obtenu 145 gr. d'éthers bruts ($d = 1,20$ environ et $[\alpha]_D = +24°,7$, à titre approximatif). Par saponification, nous avons eu 48 gr. de bornéols solides ; la 1re et la 4e cristallisation avaient respectivement $[\alpha]_D = 32°,25$ et $32°,19$ dans l'alcool; la première avait 33°,4 dans le toluène. Les camphres en résultant avaient 40°,15 (à 6 0/0 dans l'alcool). D'où $R = 1.25$. Il y a environ 4 0/0 d'isobornéol.

La quantité d'alcools liquides était très appréciable : 14 gr., soit un bon cinquième de la totalité. On en obtint sans peine une fenchonoxime β (fus. 120°; $[\alpha]_D = +111°$ dans l'alcool).

Les carbures étaient très dextrogyres ; bruts, ils avaient ρ = 48° et ressemblaient tout à fait à ceux obtenus après réaction de l'acide salicylique sur un excès de pinène; ils furent scindés en fractions riches en pinène (1re fract. ρ = 40°,5) et en limonène (8e fraction, ρ = + 65°); dans la 3e portion ayant ρ = 42°, on a trouvé du camphène : le chlorhydrate solide de cette portion avait $[\alpha]_D = 22°,5$ et ce pouvoir rotatoire passa à + 29°,7 par l'action de l'acétate de potassium alcoolique (qui détruit le chlorhydrate de camphène lévogyre).

Ici donc, présence assez abondante d'alcools liquides, avec assez peu d'isobornéol; les carbures récupérés sont encore riches en pinène indubitablement, mais ils n'en contiennent probablement pas plus de la moitié.

Action de l'acide monochloracétique (M. Suau).

Sur les réactions de cet acide seul avec l'essence de térébenthine, nous n'avons trouvé qu'un travail de Murayama et Abe; partant d'essence américaine, ils obtinrent du bornéol lévogyre (qu'ils firent cristalliser dans l'éther de pétrole) (35); ils retrouvèrent du pinène inaltéré. A citer aussi le travail de Schindelmeiser, cité par Kondakoff (voir note 1, p. 1465). Schindelmeiser obtint du fenchol à partir du pinène et de l'acide monochloracétique en présence de chlorure de zinc. Voici nos expériences :

Au-dessous de 100°, cet acide ne réagit que très lentement. Au-dessus, nous avons obtenu les quantités suivantes d'acide combiné, en présence de quantités croissantes de pinène :

	A 110-112°			A 140-142°		
	15 h.	35 h.	50 h.	15 h.	35 h.	50 h.
1 p. de pinène	0,24	0,25	0,29	»	»	»
2 p. de pinène	0,45	0,49	0,50	0,47	0,50	0,52
3 p. de pinène	0,57	0,64	0,69	0,63	0,66	0,69
4 p. de pinène	0,71	0,79	0,79	0,77	0,82	0,82

Nous avons choisi pour l'expérience en grand celle dans laquelle 4 p. de pinène sont chauffées pendant 35 heures, à 140-142°, avec une p. d'acide pur récemment distillé. On a effectué deux opérations avec chacune 1 k° de pinène ρ = 41°,8 et 250 gr. d'acide monochloracétique. Après quelques heures, on entend un léger grésillement qui persiste pendant toute l'opération et qui est dû à des traces d'eau; il y en avait cependant trop peu pour qu'on ait pu les diriger dans un tube latéral. On trouva qu'il y avait 84 0/0 d'acide combiné et on récupéra par entraînement à la vapeur

1340 gr. de carbures ayant $\rho = 41°,7$, soit exactement le pouvoir rotatoire du pinène initial, mais différant considérablement de celui-ci comme on le verra plus loin. Il resta 1060 gr. d'éthers bruts, colorés en rouge foncé, ayant $[\alpha]_D = + 8°,2$ dans l'alcool absolu.

Ethers. — Etant distillable sans décomposition, la fraction éthers fut soumise à la distillation sous 15 mm. dans un ballon surmonté d'une petite colonne Vigreux de 20 cm. de haut et séparée de 80° à 150°, d'abord en 16 portions; les premières étaient dextrogyres (+ 31 à 0°), les suivantes lévogyres (0 à —1°, puis de nouveau dextrogyres (jusqu'à + 27°). On fit huit autres tours de distillation du même genre pour aboutir à 19 fractions dont nous transcrivons ici les plus significatives :

N°	Poids	Température	ρ	N°	Poids	Température	ρ
1	gr. 28	70-75°	+ 31°	7	gr. 34	128-129°	— 40°
2	40	75-80	+ 23,5	12	47	133-134	— 1
3	14	80-100	+ 14	16	70	136	+ 27
4	16	110-125	— 5	17	150	136,5-137	+ 29
5	23	125	— 10	18	168	137-137,5	+ 29,5
6	89	126-128	— 43,5	19	60	Résidu	»

Toutes ces fractions sont des liquides incolores. La 6e et la 18e ne changent plus par une nouvelle distillation.

Les trois premières, 1.2.3, vu leurs points d'ébullition et leurs rotations, ont été considérées comme un mélange de limonène et de terpinolène (resté dans les éthers). Les fractions 4 et 5, comme un mélange de carbures avec un peu d'éther fenchylique. La fraction 6 représente du monochloracétate de fenchyle avec le plus haut pouvoir rotatoire qu'on ait pu atteindre ; la fraction 18 représente les éthers bornyliques et isobornyliques également avec le plus haut pouvoir rotatoire possible dans nos fractionnements. Les intermédiaires de 7 à 17 ont été considérées comme des mélanges qu'un fractionnement plus poussé eût scindés à leur tour, mais comme il n'y a que neuf degrés d'intervalle pour ces onze portions, nous nous en sommes tenus là. En supposant que les éthers fenchyliques, bornyliques et isobornyliques fussent dans ces mélanges avec la même activité optique que dans les deux extrêmes, on a calculé en faisant la sommation des diverses fractions que des deux kilos de pinène, on retire 275 gr. d'éther ayant $\rho = — 43°,5$ et 640 gr. d'éther ayant $\rho = + 29°,5$, soit 30 0/0 d'éther fenchylique par rapport aux éthers totaux, proportion qu'on n'avait encore jamais signalée.

Alcools. — La fraction ayant $\rho = + 29°,5$ a donné des alcools exclusivement bornylique et isobornylique. Les alcools solides tirés des fractions ayant $\rho = 27°$ et $29°$ sont déjà souillés d'un peu

e fenchol, mais on ne s'en aperçoit qu'en s'astreignant à des cristallisations méthodiques après dissolution complète dans l'éther de étrole léger.

De leur côté, les fractions les plus riches en fenchol (par ex. 6 et) conduisent d'emblée à un alcool assez riche pour fournir par efroidissement un alcool fenchylique cristallisable en partie à la empérature ordinaire, dont la partie solide possède $[\alpha]_D = -6°,2$, andis que la partie liquide a $\rho = 0°,7$. Les éthers intermédiaires lont la rotation s'étage de $-31°,5$ à $+25°$, saponifiés séparément nt fourni des mélanges d'autant plus riches en bornéols que leur otation était plus élevée. En leur appliquant les séparations déjà ndiquées, on a constaté une fois de plus que les récoltes de bornéol possédaient des pouvoirs rotatoires d'autant plus bas qu'elles ppartenaient à des dépôts plus éloignés de la tête de cristallisaion, mais elles donnent toutes un camphre à pouvoir rotatoire rès élevé $[\alpha]_D = 42°$ (en moyenne); elles contiennent de 10 à 20 0/0 l'isobornéol, suivant leur ordre.

Les alcools liquides ont fourni une fenchone ayant dans l'alcool $[\alpha]_D = 60°$, de laquelle on a dérivé la fenchonoxime β fus. à 123°, avec $[\alpha]_D = +110°$ (à côté de camphoroxime, puisqu'on avait pris les alcools contenant encore du bornéol).

Carbures. — Soumis à d'interminables rectifications avec une colonne Vigreux de 50 cm. sous une pression de 15 mm., ils ont laissé percevoir dès le 2e tour un carbure de tête à point d'ébullition et à pouvoir rotatoire plus bas que de coutume; au 4e tour, les portions ayant ρ compris entre $+24°,5$ et $+27°,5$ cristallisèrent spontanément en abandonnant du camphène; ce même carbure put être retiré des portions antérieures et postérieures par refroidissement dans un mélange réfrigérant. Ultérieurement, au cours des six autres tours de rectification, on en retira encore, de sorte qu'on en eut en tout 156 gr. cristallisé; il y en avait évidemment davantage qui resta dissous dans les liquides dont il avait été extrait.

Le tableau final de ce qui resta liquide comprenait 26 portions dont voici les principales :

Nos	Poids en gr.	Ébullition	ρ
1	48	49-50°	10°5
2	4	50	16,5
7	5	52-53	36,5
10	10	60	45
14	51	71-72	61,5
15	206	72-73	63,5
16	179	72-73	65,5
17	48	73	66,5
18	52	75,5	67,5
22	12	79	15
24	60	79-80	7,5
25	23	81-82	3
26	211	> 85 résidu des distillations.	
Plus	156 de camphène.		

Fraction 1. Présence d'un fenchène. — Cette fraction a une odeu toute différente de celle des pinènes. Redistillée à la pression atmosphérique, elle s'est montrée encore bien hétérogène. Elle a fourni :

12 gr.	Eb. 145-147°	$\rho = 6°7$	$n_D^{17} = 1,4616$
7	147-148	7,5	1,4616
9	149-150	10	»
5	150-151	12	»
4	152-153	15,5	1,4667
11	153-154	17	

Les indices sont à peu près ceux des carbures bicycliques à une double liaison (pinène, nopinène), mais le bas point d'ébullition ne peut se rapporter qu'à quelque carbure du groupe du fenchène.

On trouve dans les travaux antérieurs mention de carbures terpéniques bouillant au-dessous de 155°. Par exemple, Aschan (26) a extrait des eaux-mères du chlorhydrate de pinène d'une essence de térébenthine américaine traitées par les alcalis des carbures à bas point d'ébullition. En partant de 5 kilos de carbures déjà rectifiés bouillant au-dessous de 150°, il parvint à séparer des portions bouillant de 140 à 150° et au delà; il put y prouver la présence de fenchènes. De même, Kondakoff et Lutschinin (27) ont signalé toutes sortes de carbures (dix) bouillant dans des intervalles de température variables, tels que 141-144°,5, 142°,5-144°,5, 144°,5-155°, 144-155°, etc., ayant des pouvoirs rotatoires allant de — 51° à + 7°. Tschugaeff (28) par sa méthode xanthogénique appliquée à l'alcool fenchylique, a préparé un carbure bouillant de 147°,5 à 149°,5. Dans ses recherches, Wallach (29) avait indiqué des points d'ébullition tels que 150-156° pour des carbures obtenus à partir de dérivés fenchyliques. Enfin, signalons que dans leur beau travail sur l'hydratation du pinène, Barbier et Grignard (30) ont rapporté avoir obtenu à partir de 4 k^{os} d'essence de térébenthine française, après 6 hydratations successives des carbures non combinés, six grammes d'un carbure bouillant à 148-152°, dont ils n'eurent pas assez pour une étude systématique; il n'est pas impossible que cette fraction ne fût un fenchène.

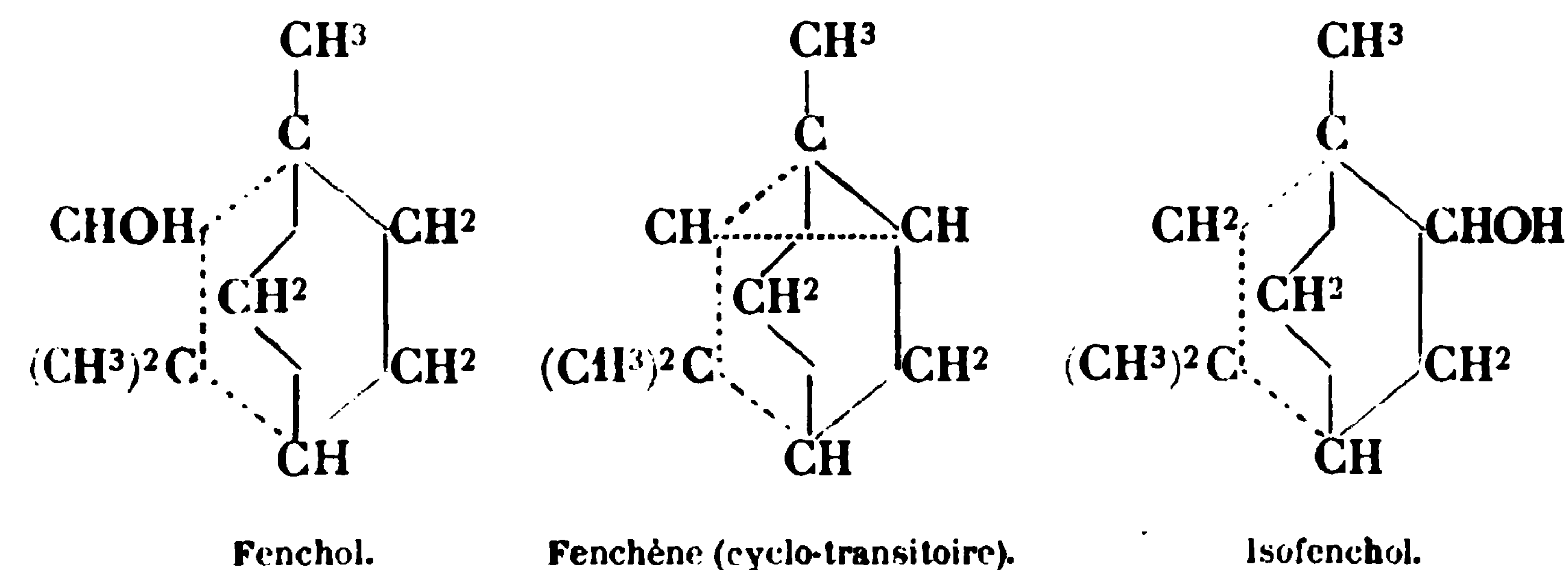
Dans notre cas, étant donnée l'abondance de l'alcool fenchylique obtenu, nous avons été portés à croire que le carbure à faible point d'ébullition était un fenchène dérivant, comme nous l'avons supposé, d'un alcool β isomère de l'alcool fenchylique ordinaire ou α (voir plus haut).

Nous nous sommes appliqués à le prouver. Bertram et Helle (31) avaient déjà indiqué comment on pouvait transformer en acétate d'isofenchyle un carbure fenchénique issu de l'alcool fenchylique; nous avons, suivant leur méthode, commencé par traiter à 50-60° pendant deux heures, 6^{gr},50 des carbures passés de 150 à 153°, par 16^{gr},2 d'acide acétique additionnés de 0^{gr},65 d'acide sulfurique au demi. Nous avons obtenu 7 gr. d'acétate d'isofenchyle ayant $\rho = -14°,1$ et $n_D^{19} = 1,4596$, alors que Bertram et Helle eurent

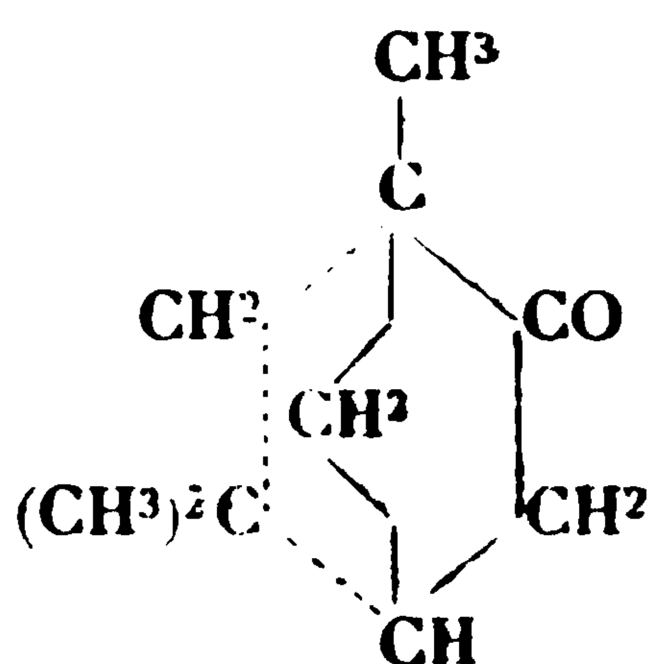
= — 13°,7 et $n_D^{20} = 1,4572$. Nos chiffres n'ont qu'une valeur indicave, car la saponification nous a fourni un alcool pâteux dont nous vons pu retirer un mélange de bornéol et d'isobornéol fondant à)3-204°, ayant $[\alpha]_D = -1°,6$. Il ne nous a pas été possible d'avoir alcool isofenchylique fus. à 61° qui représente le corps pur; notre ırbure contenait du camphène, ce qui n'avait rien d'étonnant. éanmoins, nous avons poursuivi l'identification sur la partie hui-:use séparée des bornéols. A cette fin, nous l'avons oxydée selon :s indications d'Aschan (26) en vue d'obtenir l'acide isofenchocamhorique, c'est-à-dire en agitant pendant 4 heures 1gr,3 d'alcool, vec 3 gr. de MnO^4K en 78 gr. d'eau additionnée de 1gr,2 de carboate de potassium. Il s'est formé un peu d'isofenchone (0gr,2) qui a ɔurni *immédiatement* une semi-carbazone fondant à 217-218° (au eu de 222° indiqué par Wallach), alors que la fenchone ne fournit le semi-carbazone qu'après des mois de contact avec la semi-carazide. Enfin, nous avons obtenu 0gr,2 d'un acide fondant à 157° au lieu de 158-159°).

Nous avons alors abordé l'oxydation des carbures passés de 145 ı 148°. 14 gr. de ces carbures ont fourni 16 gr. d'éther acétique bouillant à 106-107° sous 20 mm., ayant $\rho = -19°,5$, $n_D^{16} = 1,462$, l'où nous avons retiré un alcool (non pur) ayant $[\alpha]_D = -10°44$ (dans 'éther). 8 gr. de cet alcool ont d'abord servi à préparer l'isofen-:hone par l'acide chromique en suivant les données de Wallach. Cette fois la semi-carbazone fondit à 222° après une cristallisation dans l'alcool méthylique. Un gramme de l'isofenchone brute, traitée par 2gr,1 de permanganate, plus 1 gr. de potasse dans 100 cc. d'eau, pendant 7 heures à 70° avec agitation (selon Wallach) donna 0gr,7 d'acide isofenchocamphorique qui, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, fondait bien à 158-159°. Supposé bi-acide, ce corps titré à la baryte conduisit au poids moléculaire 200,6 au lieu de 200 pour $C^{10}H^{16}O^4$. L'eau alcaline épuisée à l'éther avait fourni un peu de camphre, indice que cette fraction contenait encore des impuretés.

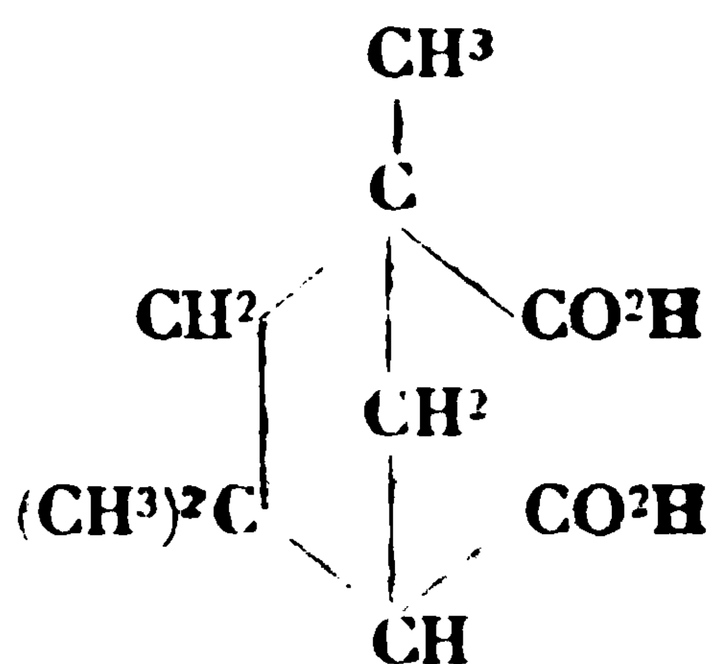
On a donc bien affaire à un fenchène. Rappelons pour mémoire les transformations qui expliquent la production de l'acide isofenchocamphorique. Pour plus de simplicité, on n'a pris des divers fenchènes que la forme transitoire qui conduit le plus directement à l'alcool isofenchylique :



Fenchol. Fenchène (cyclo-transitoire). Isofenchol.



Isofenchone.



Ac. Isofenchocamphorique $C^{10}H^{16}O^4$

Fraction 7. Présence de pinène. — Cette fraction ayant $\rho = 36°,5$ bouillait à 155-156° sous la pression atmosphérique; elle avait l'odeur du pinène. Sa dispersion indiquait la présence d'un peu de camphène. Les 5 gr. qui la constituaient permirent d'obtenir 2 gr. d'acide pinonique dont la semi-carbazone, très active, attestait la permanence du pinène initial.

Autres fractions. — On se contenta de vérifier que les fractions, telles que 15-16-17-18, à forte odeur citronnée, bouillaient à 174-176° sous la pression atmosphérique et qu'elles contenaient du limonène (avec du dipentène); leur tétrabromure actif fondait à 104°. Puis, que les fractions 24 et 25 ayant $\rho = 7°,5$ et 3° bouillaient sous 760 mm. de 184 à 187°, et contenaient du terpinolène (tétrabromure inactif fus. à 116-117°).

D'une façon grossière, nous estimons que les carbures récupérés pouvaient contenir : 5 0/0 de fenchène, 2 0/0 de pinène, 17 0/0 de camphène, 63 0/0 de limonène et dipentène, 13 0/0 de terpinolène. Nous n'avons pas pensé à rechercher le terpinène.

C'est la première fois qu'on caractérise du fenchène au cours de semblables réactions.

Nous avons aussi fait une expérience avec 3 mol. de pinène et une d'acide monochloracétique en présence d'anhydride acétoborique recommandé par M. Austerweil dans la réaction de l'acide salicylique (15) ou de l'acide acétique sur le nopinène. On avait pris 1/3 de molécule d'anhydride acétoborique dissous dans beaucoup d'acide acétique, de sorte que ce dernier acide a pu intervenir. Sans entrer dans les détails, on peut dire qu'après 25 heures à 100°, on obtient une éthérification très poussée, qui, évaluée en éther monochloracétique, correspond à 90 0/0 d'acide éthérifié. La réaction va donc plus vite, conformément à ce qu'avait annoncé M. Austerweil et à ce qu'ont, peu de temps après, constaté MM. Dupont et Lascaud (32). Les carbures sont moins actifs : il n'y a plus de pinène décelable; on y trouve du camphène (reconnu par la réaction de Balbiano) peu actif (+33°), du limonène mêlé de dipentène ($\rho = 39°$) et enfin du terpinolène. Le bornéol était mélangé d'isobornéol (12-18 0/0 suivant la fraction); le camphre avait $[\alpha]_D = 38$ à 39°. Pour 612 gr. de pinène et 142 gr. d'acide monochloracétique on a eu 180 gr. d'alcools solides (non purifiés) et 26 gr. de liquides à la température ordinaire dont on put obtenir la fenchonoxime β, comme d'habitude.

Cette expérience devrait être recommencée avec l'anhydride monochloracétoborique pour avoir toute sa signification, car on peut naturellement pas savoir quelle part a prise l'acide étique employé dans la réaction pour dissoudre l'anhydride étoborique.

Action de l'acide dichloracétique (M. Suau).

D'après les essais préliminaires, cet acide a été employé dans proportion d'une partie pour deux de pinène. Il réagit très rapi-ement sur le pinène et produit un échauffement du mélange qui rend une odeur citronnée. On a opéré de façon à éviter ce premier chauffement : dans 600 gr. de pinène, on a ajouté en l'espace une demi-heure, en agitant sous un courant d'eau froide, 300 gr. 'acide dichloracétique pur du chloral ; la température ne dépasse uère 30° ; elle augmente ensuite jusqu'à 50° quand, le mélange ffectué, on ne refroidit plus. Nous avons alors chauffé jusqu'à 90° ans la demi-heure suivante. Le mélange homogène se colore fai-lement en jaune ; l'acide combiné atteint 90 0/0. Après neutralisa-on de l'excès, la vapeur a entraîné 300 gr. de carbures ayant = + 53°,5 et a laissé 545 gr. d'éthers peu teintés ayant ρ = 39°,7, hiffre élevé.

Ethers. — Ayant distillé ces éthers (auxquels on avait joint eux qui avaient été entraînés dans les carbures) sous 15 mm., vec une petite colonne Vigreux de 10 cm., nous obtînmes les ractions suivantes :

1	Poids 98	T = 70-75°	ρ = + 0°7
2	36	75-80	0,7
3	38	80-90	0,2
4	61	90-100	0,2
5	36	100-110	0,2
6	13	110-120	0,2
7	135	139-140	6
8	51	140-142	13,5
9	39	142-145	18,5
10	48	résidu	»

Les deux première fractions presque inactives sont des carbures provenant de la décomposition d'un ou plusieurs éthers dichloracétiques survenue au cours de la distillation. Les fractions 3, 4, 5 et 6, se sont colorées en violet foncé ; elles étaient très acides et contenaient principalement l'acide dichloracétique provenant des éthers décomposés. Les carbures des six premières portions, redistillés, passèrent vers 178-180°. On n'y put caractériser le dipentène, ni le terpinolène, mais on en obtint sans difficulté du nitrosite d'α-terpinène fus. à 155° en leur appliquant la méthode de recherche de Wallach (33). Par exemple, 10 gr. fournirent 4 gr. de nitrosite purifié. Plus de la moitié des éthers fut ainsi décomposée.

Les fractions 7, 8 et 9 furent considérées comme les éthers dichloracétiques de bornyle et de fenchyle. Elles ont donné en

alcools, respectivement 22 gr., 5 gr. et 1 gr. d'alcools liquides. avec 50, 23 et 20 gr. d'alcools solides séparés par un simple essorage. Après recristallisation on obtint des bornéols solides très actifs, contenant 10-12 0/0 d'isobornéol et conduisant à du camphre à peine racémisé : P. F. 175°, $[\alpha]_D = 42°,0$. On obtint en alcools liquides 10 gr. ayant $[\alpha]_D = 1°,5$ et 12 gr. ayant $+0°,8$; on en fit une fenchone brute ayant $[\alpha]_D = +56°,7$, puis la fenchonoxime β.

Ce qui caractérise l'action de l'acide dichloracétique, c'est sa promptitude à réagir qui reflète celle de l'acide trichloracétique. il n'est pas jusqu'à la décomposition attribuée à un éther instable qui ne vienne rappeler la décomposition que M. Delépine a signalée lors de la distillation des éthers trichloracétiques, issus du pinène. aussi bien que du nopinène (1, p. 1476, 1477); les carbures résultant de cette décomposition se colorent rapidement en vert; avec l'acide dichloracétique, ils étaient violets.

Carbures entraînés. — Après 4 tours, ils passent de 42-43° sous 15 mm., à 68-69°, avec un maximum en quantité et en pouvoir rotatoire à 60-62° ($\rho = +69°$). On a caractérisé dans la première fraction ($\rho = +46°,5$) le pinène inaltéré, et dans les plus actives un limonène très actif (tétrabromure $[\alpha]_D = 70°,1$, fus. à 103°). On n'a pas fait d'examen des dernières portions fort peu abondantes et encore assez actives (portion 12, poids 6gr, $\rho = 29°$).

Bien que cela n'ait nullement été notre but, nous pouvons donner une idée des rendements obtenus par rapport au pinène, ce sont des minima, puisque nous ne comptons ici que les alcools recueillis, soit après cristallisation, soit après distillation :

Pinène	Acide		Alcools totaux en gr.	Alcools 0/0
650gr	Salicyl.....	250gr	165	25,3
400	Oxal.......	50	106	26,0
300	Benz-benz..	150	62	21,0
2000	Monochl....	500	320	16,0
600	Dichlor.....	300	121	20,0

Dans le cas de l'acide monochloracétique, il y avait eu, en outre. des éthers de bornéol β et de fenchol β qui s'étaient décomposés. Dans le cas de l'acide dichloracétique, une proportion importante d'un éther d'alcool tertiaire s'était décomposée lors de la distillation.

En résumé, les nouvelles expériences confirment que le bornéol et l'isobornéol sont toujours accompagnés de fenchol. On n'obtient les premiers sans fenchol qu'au prix de recristallisations appropriées; on arrive, par leur oxydation, à du camphre dextrogyre ne contenant que peu de racémique. Les carbures non combinés sont toujours modifiés; ils contiennent plus ou moins de pinène inaltéré. Dans le cas de l'acide monochloracétique, nous avons pu caractériser un fenchène qui atteste que l'éther de fenchol α est accompagné de l'éther de fenchol β décomposable.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

Bibliographie

. M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* [4], 1924, t. **35**, p. 1463. — On trouvera dans ce travail un certain nombre d'autres références que les suivantes.
. M. Delépine et A. Adida, *Bull. Soc. chim.* [4], 1926, t. **39**, p. 782.
. A. Haller, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1933.
. J. Reisman. Etude de l'action de quelques acides organiques sur l'α-pinène dextrogyre. Thèse pour le doctorat de l'Université (Sciences physiques), Paris 1927.
. Ed. Suau. Etude de l'action des acides monochloracétique et dichloracétique sur l'α-pinène dextrogyre. Thèse pour le doctorat de l'Université (Sciences physiques), Paris, 1927.
. M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* [4], 1924, t. **35**, p. 1330
. J. Kenyon et H. Priston, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 147.
. G. Austerweil, *Bull. Soc. chim.* [4], 1927, t. **41**, p. 1507.
. G. Austerweil, *Bull. Soc. chim.* [4], 1926, t. **39**, p. 1643.
. J. de Montgolfier, *Ann. Chim. et Phys.* [5], 1878, t. **14**, p. 29.
. G. Bouchardat et J. Lafont, *Bull. Soc. chim.* [2], 1887, t. **47**, p. 488.
. L. Balriano, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 394.
. E. Tardy, *Journ. Ph. et Chim.* [6], 1904, t. **20**, p. 57.
. Brev. ail. C. 11.465 — 11.2.1903 — 13.4.1904.
. G. Austerweil, Brev. fr. 585.676. — 13.9.24. — 5.3.25.
. H. M. Mulany et E. R. Watson, *Journ. Ind. Chem. Soc.*, 1926, t. **3**, p. 253-254. — D'après *Chem. Abstr.*, 1927, t. **21**, p. 1980.
7. M. Berthelot, *Ann. Chim. et Phys.*, 1853, t. **38**, p. 44.
8. Brev. ail. 134.553. — 13.9.1900. Ampère Elec.-Chem. Co. Jersey-City.
9. W. A. Noyes et R. C. Warren, *Am. chem. Journ.* 1902, t. **28**, p. 480.
0. Brev. fr, 393.478. — 19.8.08. — 23.12.08. Chem. Fabrik (vorm. E. Schering).
1. Y. Murayama, *Journ. Pharm. Soc. Japan*, 1925, n° **524**, p. 882. — D'après *Chemistry et Industry*, 1926, t. **45**, p. 75.
2. Brev. fr. 528 445. — 9.6.20 — 12.11.21. — L. Darrasse, Et. Darrasse et L. Dupont.
3. Addit. 31.386.
4. Addit. 24.400.
5. Brev. fr. 592.213. — 28.3.24 — 29.7.25. — Soc. als. de produits chimiques.
6. O. Aschan, *Ann. der Chem.*, 1912, t. **387**, p. 31.
7. G. Kondakoff et Lutschinin, *Journ. f. prakt. Chem.* [2], 1900, t. **62**, p. 1.
8. Tschugaeff, *Chem. Zeit.*, 1900, t. **24**, p. 542.
9. O. Wallach, *Ann. der Chem.*, 1908, t. **362**, p. 50.
0. P. Barrier et V. Grignard, *Bull. Soc. chim.* [4], 1909, t. **5**, p. 512.
1. J. Bertram et J. Helle, *Journ. f. prakt. Chem.* [2], 1900, t. **61**, p. 300.

32. G. DUPONT et R. LASCAUD, *Bull. Inst. du Pin*, 1926, n° **26**, p. 437.
33. O. WALLACH, *Ann. der Chem.*, 1887, t. **239**, p. 35.
34. J. MURAYAMA, K. ABE et S. YAMAGASHI, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1924, n° **507**, p. 341 ; d'après *Bull. Soc. chim.* [4], 1924, t. **36**, p. 2011.
35. J. MURAYAMA et K. ABE, *Journ. Pharm. Soc. Japan*, 1923, n° **498**, p. 637 ; d'après *Chem., Abstr.*, 1924, t. **18**, p. 228.
36. I. V. SCHINDELMEISER *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1902, t. **34**, p. 954 ; d'après *Bull. Soc. chim.* [3], 1903, t. **30**, p. 1260.

N° 78. — Sur le magnésien du chlorhydrate de pinène. Action du formiate d'éthyle ; par René BOUSSET et Mlle M. VAUGIN.

(27.11.1929.)

I. Etude de la réaction.

Il s'agit dans cette étude du chlorhydrate solide de pinène $C^{10}H^{17}Cl$ fondant vers 130° et qui est généralement considéré comme un mélange de deux chloro-2- camphanes, on comme l'un d'eux seulement.

Son dérivé magnésien qui s'obtient très aisément et qui donne avec de bons rendements les produits normalement attendus par l'addition d'oxygène, d'anh. carbonique et sulfureux, conduit au contraire à des mélanges complexes lorsqu'on le soumet à d'autres réactifs : aldéhydes, cétones, chlorures d'acides, etc.

En particulier dans le produit brut de sa condensation avec la benzophénone (1), l'aldéhyde acétique, le chlorure d'acétyle (2) il fut trouvé du bornylène $C^{10}H^{16}$, attestant, par son abondance, un pouvoir réducteur remarquable chez ce magnésien.

Cette propriété réductrice d'un corps optiquement actif et d'obtention facile nous paraissant susceptible d'intérêt, nous avons tout d'abord vérifié en prenant les précautions nécessaires à la recherche du bornylène, extraordinairement volatil, que ce corps n'apparaissait ni lors de la préparation du magnésien, ni par son hydrolyse, ni dans les produits de son oxydation, ni dans ceux de sa carbonatation.

Il semblait donc que le corps $C^{10}H^{17}MgCl$ ne fut réducteur qu'à l'égard de certaines fonctions, et la présence de bornylène dans le produit de réaction devait être corrélative de celle de produits de réduction.

Nous avons expérimenté l'action de ce magnésien sur le formiate

(1) JOTSICH et RODJDESTVENSKY, *Journ. Soc. Phys. et Ch. R.*, 1909, p. 382.
(2) Dh. CHATTERJEE, *Thèse en Doctorat*, Nancy, 1928.

éthyle, ce dernier corps étant choisi pour des raisons théoriques ciles à concevoir, et qui, au surplus apparaîtront dans ce qui iit.

Partie expérimentale.

Produits initiaux.

Chlorhydrate de pinène 1 mol. F. 129-130°.

$[\alpha_J]$ — 35°33 (3)

$[\alpha_V]$ — 39,83 Dispersion $\frac{B}{J}$: 1,91

$[\alpha_B]$ — 67,83 (benzène C = 0,1 gr./cc.)

Formiate d'éthyle, 0^mol,6 E, 52 3/4 sous 738 mm.

Le magnésien est préparé en solution éthérée, en atmosphère l'azote. L'opération est poursuivie jusqu'à disparition des derniières traces de chlorhydrate ce qu'il est aisé de vérifier par une prise d'essai, hydrolysée, lavée et soumise à la recherche du « chlore organique ». La condensation est faite à — 20°, en versant 0^mol,6 de formiate d'éthyle en solution éthérée très diluée sur le magnésien de 1 mol. de chlorhydrate, assez lentement pour que, durant toute l'introduction, il n'y ait pas élévation de la température. On agite ensuite, à la température ordinaire, pendant 24 h.

L'hydrolyse faite à la manière habituelle, la magnésie est dissoute par l'acide acétique dilué.

On décante alors la couche éthérée qu'ou lave à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'alcool méthylique. Les eaux de lavage d'une part, la couche éthérée d'autre part, sont amenées à un volume dont on prélèvera différentes parties aliquotes nécessaires aux divers essais.

Les résultats que nous indiquons pour les constituants du produit de condensation sont rapportés à la totalité d'une opération effectuée sur 1 mol. de chlorhydrate.

Partie éthérée (1 litre).

a) Recherches d'aldéhydes. Par le chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence de bleu de bromophénol, et par comparaison avec un essai à blanc. Les 2 essais donnent la même acidité à froid, après chauffage vers 60°, après abandon de plusieurs jours à la température ordinaire.

Donc absence d'aldéhyde.

(3) Les pouvoirs rotatoires que nous indiquons ont été pris aux 3 principales radiations que donne la lampe à vapeur de mercure, c'est-à-dire :

J = 5780^Å V = 5460^Å B = 4360^Å

Ethers sels.

1° 10 cc. de la solution éthérée nécessitent 3 cc. de soude $n/10$ pour manifester à froid (0°) l'alcalinité permanente.

Saponifiable à froid : $0^{mol},03$

2° 50 cc. de la solution éthérée sont traités par 50 cc. KOH alcool à $1^{mol},88$/litre. On chasse l'éther très lentement (en 5 h.).

Titrage en retour H^2SO^4 n : 80 cc.
Ethers-sels totaux : $0^{mol},28$.

3° Un essai de saponification avec la KOH aqueuse (qui eût été précieux s'il ne fût incomplet) par agitation permanente, température variant de 15 à 30° donna les renseignements suivants :

		mol
Saponifié au bout de	24 heures	0,16
—	48 —	0,172
—	15 jours........	0,19
—	18 —	0,19

A ce moment, il fut retrouvé dans la couche éthérée surnageant, par un indice pris à la potasse alcoolique, $0^{mol},09$.

Indice d'hydrogénation. — C'est une des méthodes que nous avons employées à la détermination du bornylène. Ce corps en présence de noir de platine, fixe très rapidement 1 mol. d'hydrogène, en donnant du camphane et perdant ainsi éventuellement son pouvoir rotatoire.

L'indice de H^2 fut effectué sur le produit brut, et sur le produit saponifié, la saponification pouvant à priori entraîner une autre modification de la composition et notamment une nouvelle formation de bornylène par destruction d'un « dicamphanylcarbinol » possible.

Sur le produit brut :

50 cc. (1/20) de la solution éthérée fixent (en 10 min.)
318 cc. de H Tempér., 15° Pression (corr.), 749.4
$C^{10}H^{16}$, $0^{mol},265$

Sur le produit saponifié :

1/15 du produit total fixe :
405 cc. de H Tempér., 14° Pression, 734 mm.
$C^{10}H^{16}$, $0^{mol},25$

Notons dans ce dernier cas les rotations de la solution avant et après hydrogénation (sous 20 cm.).

	J	V	B
Avant	+ 12′	+ 20′	+ 32′
Après	— 16′	— 18′	— 30′

Extraction des alcools. — Un volume connu du produit brut, saponifié, séché en sol. éthérée est traité successivement par le sodium et l'anhydride phtalique.

On ajoute de l'eau, alcalinise légèrement et sépare la partie aqueuse de la couche éthérée. La solution aqueuse est acidifiée par HCl dilué qui précipite un solide qu'on reprend par le chloroforme. Ce solvant est chassé par distillation, d'abord sous la pression ordinaire, et finalement sous vide.

Le résidu solide brut obtenu est pesé. On détermine son point de fusion, et son indice de saponification.

Avant hydrogénation :

200 cc. (1/5) de la solution éthérée donnent M : $22^{gr},5$.

Indice de saponification, $1^{gr},2026$ sont traités par 20 cc. KOH alcool à $1^{mol},61$/litre, titrage en retour $24^{cc},1$ H^2SO^4N.

Masse moléculaire 298.

Après hydrogénation :

200 cc. de la solution éthérée donnent M : $21^{gr},5$.

Indice de saponification $1^{gr},3382$, 20 cc. KOH à $1^{mol},61$/litre, en retour $23^{cc},25$ H^2SO^4 *n*.

Masse moléculaire 299.

D'autre part, des cristallisations répétées de ce phtalate brut dans l'acétone, et sur lesquelles nous reviendrons, donnèrent pour ce qui nous intéresse actuellement les résultats suivants :

	Produit brut	Produit purifié
Masse	97 gr.	87 gr.
F.	154	160
Masse moléculaire	298-299	318

La saponification du produit purifié fournit un alcool solide F. 89° sur lequel un indice d'H mobile pris par la méthode de Tchugaeff (4) donna le résultat suivant :

Substance	$0^{gr},1024$
Volume lu	$14^{cc},8$ à 14°
Pression corr.	742°,5
H mob. 0/0	0,599

Séparation des carbures. — Les extractions phtaliques opérées avant et après hydrogénation, laissent des parties éthérées contenant des carbures que nous nous proposons d'évaluer. Il nous faut aussi prouver que le carbure éthylénique, hydrogéné dans le produit brut, est bien du bornylène, et pour cela, en séparer une fraction aussi pure que possible. D'où la suite d'opérations :

1° *Sur l'extrait éthéré non hydrogéné.* — (Il représente 1/5 de la

(4) TCHUGAEFF, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 3912.

préparation). On distille l'éther très lentement. Le résidu est soumis à une sublimation très lente, sons vide. On recueille une fraction de téte, anssi minime que possible, mais suffisante toutefois pour permettre une mesure polarimétrique et un indice d'hydrogénation. Ces têtes recueillies, le résidu est entraîné à la vapeur d'eau.

Ether distillé :

Volume, 750 cc. Rotations sous 40 cm., ρ_J : + 8′ ρ_B : — 11

Têtes de sublimation :

F., 117-118° Masse, 0^gr^,7268

Dilués à 25 cc. (éther)

	ρ_J	ρ_V	ρ_B
Sous 20 cm...........	+ 48′	+ 56′	+ 1°,30′

D'où :

$[\alpha_J]$ = + 13°77
$[\alpha_V]$ = + 16,05 **B/J = 1,87**
$[\alpha_B]$ = + 25,8

De cette solution (0gr,7268 dans 25 cc.).

20 cc. sont hydrogénés.

Ils fixent à 15° sous 710 mm. 105 cc. de H^2.

(Calculé pour $C^{10}H^{16}$, 101 cc.)

Les pouvoirs rotatoires de la solution hydrogénée sont nuls aux trois longueurs d'onde J. V. B.).

Entraîné à la vapeur d'eau :

Masse, 5gr,5

dont 2gr,9394 sont dilués à 25 cc. (éther)

sous 20 cm
ρ_J = + 1°42′ $[\alpha_J]$ + 7°23
ρ_V = + 2°2′ → $[\alpha_V]$ + 8°65
ρ_B = + 3°24′ $[\alpha_B]$ + 14°46

Résidu :

Masse 6 gr. qui, après cristallisation dans l'alcool méthylique, offrent les constantes suivantes :

(Masse, 4 gr.) F., 76°

dont 1gr,1276 dilués à 25 cc. (éther.)

sous 20 cm
ρ_J + 3°4′ $[\alpha_J]$ + 34°
ρ_V + 3°32′ → $[\alpha_V]$ + 39°19
ρ_B + 5°48′ $[\alpha_B]$ + 64°33

2° *Sur l'extrait éthéré, hydrogéné* (1/5 de la préparation).
On distille l'éther très lentement, et entraîne le résidu à la vapeur d'eau. On recueille les produits séparés.

Entraîné :

Masse, 11 gr. F.. 148°

$2^{gr},7360$ dilués à 25 cc. (éther) → ρ_J 20 cm. : + 18′

Les 8 gr. qui restent sont sublimés sous vide :

Le sublimat, F., 151°

$1^{gr},6378$ dilués à 25 cc. (éther) ρ_J/20 cm. = 0°

Il reste des traces de produit non sublimé, ce résidu est dextrogyre.

Résidu :

6 gr. qui après purification identique à celle de l'essai précédent donnent 4 gr. F. 76°.

Essais effectués sur les eaux d'hydrolyse.

Nous y avons recherché et dosé l'alcool méthylique selon la méthode et le mode opératoire indiqués par Villavecchia (5). Le principe est le suivant : l'alcool méthylique est oxydé en aldéhyde formique qu'on décèle par la fuchsine décolorée. On compare ensuite la coloration obtenue avec celle que, dans les mêmes conditions fournissent des solutions à teneur connue en alcool méthylique.

Disons que, pour nos essais, il faut préalablement procéder à l'élimination des impuretés contenues dans les eaux d'hydrolyse.

I. Les eaux totales d'hydrolyse de notre préparation (effectuée sur 1 mol. de chlorhydrate de pinène) furent amenées à 4 litres. La purification fut effectuée sur 1 litre et les essais sur 100 cc. (têtes de distillation). Ces essais donnèrent la même coloration qu'un liquide contenant $0^{cc},05$ 0/0 d'alcool méthylique pur.

II. Cette même recherche fut effectuée sur les eaux d'hydrolyse d'une autre opération, conduite en respectant autant que possible les conditions de la première, et n'en différant consciemment que sur un point : le magnésium était employé en défaut, au lieu d'être en excès, et la condensation n'était faite qu'après disparition complète de tout le magnésium.

(Chlorhydrate, 1 mol. Mg, $0^{at},66$ $HCO^2C^2H^5$, $0^{mol},6$)

Dans ces conditions, les eaux d'hydrolyse ne contiennent pas d'alcool méthylique. La recherche qualitative donne un résultat négatif.

(5) Villavecchia, *Traité de Chimie analytique appliquée*, p. 326.

Essai de réduction du bornylène, dans des conditions voisines de celles de l'hydrolyse.

Utilisant 2 fioles de même capacité et de même forme, on met dans l'une (*a*) 1 gr de magnésium, dans l'autre (*b*) 3gr,5 de bicarbonate de soude, dans chacune 25 cc. d'eau et 25 cc. d'une même solution éthérée de bornylène.

Puis on verse dans chacune, à la même vitesse et en agitant également un même excès d'acide acétique. On décante ensuite les couches éthérées et l'on mesure leur rotation à la raie D sous 20 cm.

a) 1°28'   *b*) 1°26'

Interprétation des résultats obtenus.

La condensation du formiate d'éthyle sur le magnésien du chlorhydrate de pinène fournit :

Un alcool $C^{10}H^{17}CH^2OH$, partiellement éthérifié ;

Du bornylène $C^{10}H^{16}$.

Dn camphane ;

Du « dibornyle ».

Composition du produit brut.

Alcool :

Cel alcool possède un phtalate de masse moléculaire 318.

$$\text{Calculé pour } C^6H^4\begin{cases} CO^2H \\ CO^2.CH^2.C^{10}H^{17} \end{cases} \qquad 316$$

L'alcool lui-même contient, H mob. 0/0..... 0,590
Calculé pour $C^{10}H^{17}CH^2OH$................. 0,595

(Nous apporterons d'ailleurs ultérieurement d'autres faits prouvant que l'alcool engendré peut être considéré comme $C^{10}H^{17}CH^2OH$ à peu près pur).

1,5 de la préparation donne, d'un phtalate brut de masse molec. 298-299, 22 gr. ce qui fait pour l'ensemble 0mol,369. Si l'on admet que l'impureté principale est de l'acide phtalique, on trouve par un calcul facile :

alcool, 0mol,34

De ces 0mol,34, 0mol,25 sont à l'état d'éther-sel, probablement de formiate, dans la solution primitive.

Les 0mol,03 saponifiables à froid sont d'un éther éthylique ou méthylique, l'acétate ni le formiate de l'alcool terpénique $C^{10}H^{17}CH^2OH$ ne se saponifiant dans ces conditions.

Carbures. — Etant donnée la remarquable volatilité du bornylène, il faut s'attendre à ce que les différentes déterminations de la teneur en ce carbure ne concordent pas, et soient d'autant plus inexactes

ıe le produit sur lequel on les fait a subi des traitements plus ›mbreux.

I. L'indice d'hydrogénation effectué directement sur la solution hérée indique une teneur :

bornylène $0^{mol},265$.

II. La séparation des carbures sur l'extrait non hydrogéné avait ırtout pour but d'isoler un peu de bornylène, pour l'identifier.

1° Par son point de fusion;
2° Par son activité optique;
3° Par la perte de cette activité par hydrogénation;
4° Par la mesure de l'hydrogène fixé.

Toutefois, nous pouvons grossièrement calculer, d'après cet ssai, la proportion de bornylène, en utilisant les pouvoirs rota›ires des différentes fractions, sublimées ou entraînées. On trouve insi :

	gr
Dans l'éther	1,82
Têtes de sublimation	0,73
Entraîné vapeur d'eau	2,93
	5,48

Soit environ pour l'ensemble : $0^{mol},2$

Ce même essai indique pour le camphane :

$$(5.48 - 2.9)\,\frac{5}{138} = 0^{mol},1$$

t pour le dibornyle :

$$\frac{6 \times 5}{274} = 0^{mol},1$$

III. La séparation des carbures sur le produit hydrogéné nous ermettra des mesures un peu plus exactes. Ce produit ne contient lus que camphane et dibornyle, ainsi que le prouve l'inactivité es têtes du produit entraîné puis sublimé.

Les 11 gr. entraînés à la vapeur sont formés de :

Dibornyle .... $\frac{1,1276}{2,736} \times \frac{18}{184} \times 11 = 0^{gr},44$

Camphane......... $11 - 0,44 = 10^{gr},56$

.e résidu est formé de 6 gr. de dibornyle.

Dibornyle total : $0^{mol},11$

Camphane (Σ bornylène + camphane primitifs)

$$10.56 \times \frac{5}{138} = 0^{mol},38$$

En résumé, la composition du produit brut, exprimé d'après les résultats qui nous semblent les plus exacts est la suivante :

		mol	gr	
Alcool.	Ethers	0,25	— 49	(comptés en formiate)
	Libre	0,09	— 15	
Bornylène		0,265	— 36	
Camphane		0,11	— 15	
Dibornyle (en 1/2 mol.)		0,22	— 32	
		0,935	147	

Remarque. — Dans 2 opérations, autres que celle que nous avons détaillée, effectuées dans les mêmes conditions, nous avons trouvé, après avoir chassé l'éther, respectivement 137 et 141 gr. de produit brut, nombre inférieurs au poids trouvé dans l'analyse, ce qui provient évidemment de la perte en bornylène, lors de la distillation du solvant.

Conclusions.

Entre le magnésien et l'éther-sel considéré on pouvait prévoir les processus réactionnels suivants (Voir le tableau page suivante) aboutissant aux formations I, II et III.

Nous n'avons pas trouvé d'alcool $C^{10}H^{17}.CHOH.C^{10}H^{17}$; s'il se forme et subsiste, c'est à l'état de traces perdues dans les queues de cristallisation du phtalate, ou du dibornyle.

La formation III pouvait être mise en évidence par l'existence d'alcool méthylique dans les eaux d'hydrolyse. Ces eaux en contiennent en effet, mais il provient de la réduction du formiate d'éthyle, non par $C^{10}H^{17}MgCl$, mais par le magnésium en excès, lors de l'hydrolyse. L'essai comparatif, sans magnésium en excès, le prouve.

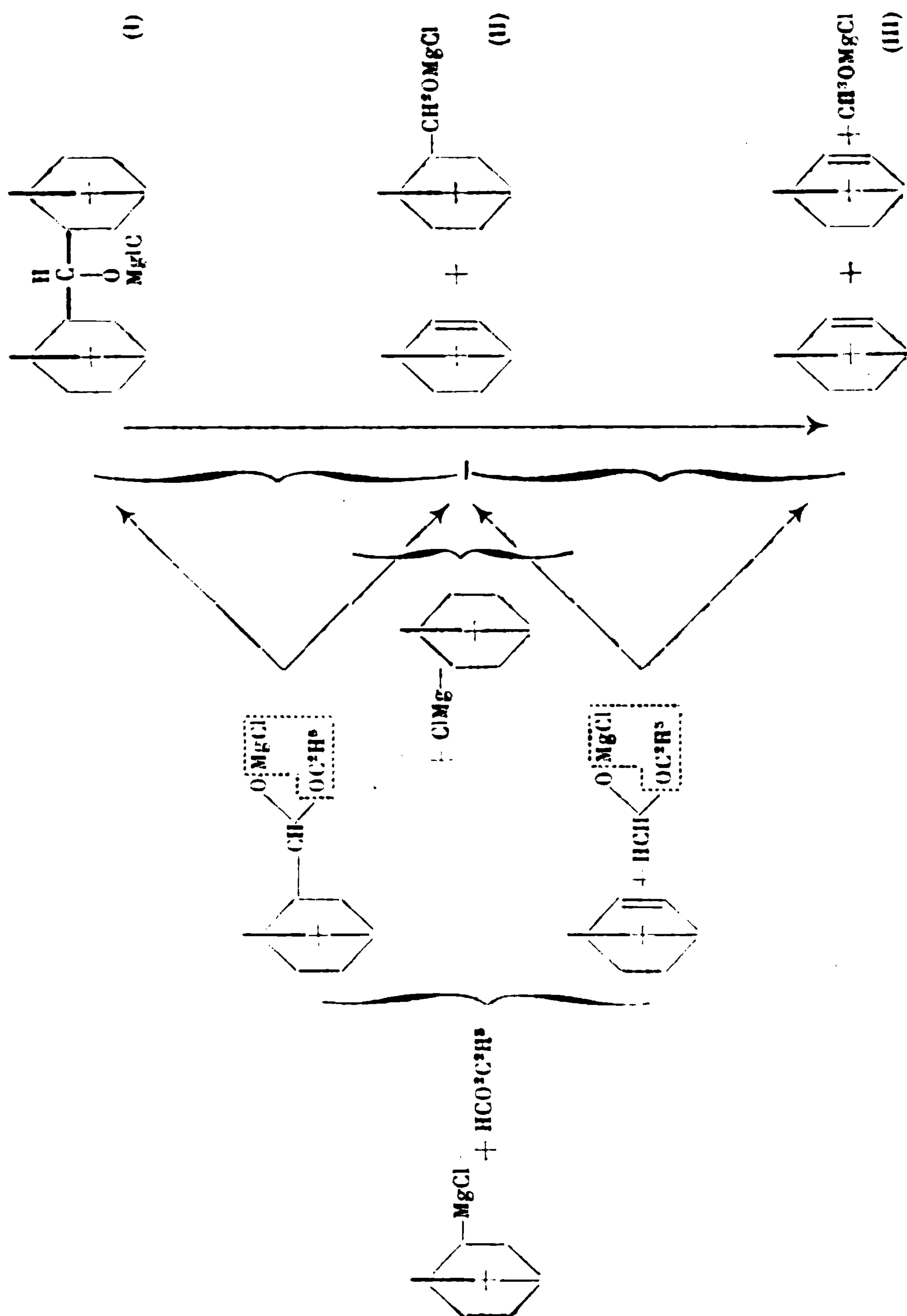
La formation II exige des quantités équivalentes de bornylène et de bornylcarbinol. Notre dernier essai indique que dans les conditions de l'hydrolyse, le bornylène n'est pas réduit en camphane : la différence $0^{mol},08$ entre l'alcool et le bornylène représente la quantité de ce carbure perdu au cours des manipulations d'hydrolyse et de lavage de la solution éthérée. Notons que cela représente aussi la fraction de molécule terpénique, non retrouvée dans le produit brut ($0^{mol},93$ au lieu de 1).

Nous admettrons donc, que dans les conditions opératoires choisies, l'action du formiate d'éthyle sur le magnésien du chlorhydrate de pinène s'exprime uniquement par l'équation :



$$2C^{10}H^{17}MgCl + HCO^2C^2H^5 \rightarrow \underset{\text{Bornylène.}}{C^{10}H^{16}} + C^{10}H^{17}CH^2OMgCl + C^2H^5OMgCl$$

réaction qui utilise 68 0/0 du chlorhydrate initial.



Elle donne un alcool $C^{10}H^{17}CH^2OH$ avec des rendements de 34 0/0 (du chlorhydrate mis en jeu).

II. Propriétés du camphane-carbinol et de quelques dérivés.

Nous nous sommes tout d'abord proposés de savoir si l'alcool dont nous avons décrit le mode de formation pouvait être considéré comme un individu chimique.

Le phtalatc brut fut fractionné par cristallisation dans le benzène. Sur les diverses fractions, la détermination d'un indice de saponification pouvait déceler la présence d'un dibornylcarbinol, tandis que les propriétés physiques (point de fusion, pouvoirs rotatoires) étaient susceptibles d'indiquer la présence d'isomères dans chacune des séries $C^{10}H^{17}CH^{2}OH$ et $(C^{10}H^{17})^{2}CHOH$ prévues.

Les masses moléculaires des deux phtaiates considérés sont 316 et 452. Or, toutes les mesures nous donnèrent des nombres égaux ou inférieurs à 320, sauf l'une d'elles, 361, effectuée sur les ultimes queues qui représentent une fraction insignifiante du produit initial.

D'autre part, si l'on considère les constantes physiques des différentes fractions, on peut admettre que le phtalate est un mélange d'isomères, complexe comme l'est le chlorhydrate de pinène dont il provient.

Nous avons seulement étudié l'alcool provenant de la fraction (5). [F. 160-161°]. (Voir tableau ci-dessous.)

Cet alcool, oxydé, donne un acide camphane-carbonique F. 68-70° identique à une fraction de celui qu'on obtient par carbonatation du magnésien du chlorhydrate de pinène.

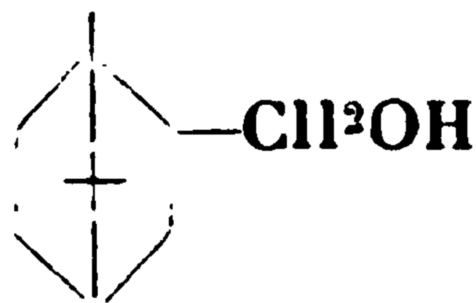
D'autre part, ce même acide camphane-carbonique éthérifié puis réduit par le sodium et l'alcool, donne uu alcool F. 88-89° identique à celui que nous avions préparé.

Nous sommes parvenus d'autre part, mais avec de bien médiocres rendements, à poursuivre l'oxydation :



$C^{10}H^{17}CH^{2}OH \rightarrow C^{10}H^{17}CO^{2}H \rightarrow$ jusqu'au stade camphre.

Si l'on admet la formule classique de ce corps, si l'on admet aussi que cette dernière opération se produit sans transposition. l'alcool $C^{10}H^{17}CH^{2}OH$ F. 89° que nous avons préparé peut être représenté par le schéma :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

(Les constantes du chlorhydrate de pinène initial sont celles indiquées dans la première partie.)

Fractionnement du phtalate.

(Cristallisations dans le benzène pur.)

Les pouvoirs rotatoires furent pris sur la solution acétonique du produit (concentration 0,05 gr./cm³ sauf toutefois pour la fraction 12, pour laquelle C = 0,025 gr./cm³) :

	Masse en gr.	Masse moléculaire	Fusion	Pouvoirs rotatoires			Dispersion
				$[\alpha_J]$	$[\alpha_V]$	$[\alpha_B]$	$\frac{B}{J}$
1	8,95	320	157,5–158	— 11,05	— 11,55	— 19,33	1,75
2	33,26	318	159,5–160	— 12,05	— 13,18	— 21,50	1,78
3	38,20	320	159,5–160	— 12,03	— 13,24	— 21,26	1,77
4	51	316	160–161	— 12,09	— 13,33	— 21,39	1,77
5	**87,70**	**320**	**160–161**	— **10,54**	— **12,05**	— **19,20**	**1,82**
6	»	»	157–159	— 11,17	»	— 20,09	1,80
7	4,25	319	152–154	»	»	»	»
8	2,25	318	150–153	— 8	— 9	— 14	1,75
9	25,4	317	150–151	— 9,52	— 10,27	— 16,13	1,69
10	5,52	320	150–151	— 8,77	— 9,62	— 15,28	1,74
11	5,90	320	142–145	— 8,03	— 9,57	— 14,92	1,85
12	2,8	361	142–144	— 4,33	— 4,33	— 9,41	2,14

La fraction de corps (5) F. 160-161°, apparaît sous forme de très beaux cristaux incolores, solubles à froid dans l'éther et l'acétone, moins dans l'alcool, moins encore dans le benzène

Camphane-carbinol $C^{10}H^{17}CH^2OH$.

Pour l'obtenir, il suffit de dissoudre le phtalate dans un léger excès de soude, et distiller. L'alcool entraîné est pressé sur filtre et séché sous vide en présence de P^2O^5. C'est un solide blanc, d'odeur camphrée, soluble dans la plupart des solvants organiques.

Fusion. Le produit donné par la saponification fond à 88–89°. Nous avons cherché à le purifier, et ne pouvant songer à le recristalliser, parce qu'il est trop soluble dans tous les solvants, et qu'il précipite d'une solution hydroalcoolique sous forme huileuse, nous l'avons réentraîné à la vapeur d'eau ; il fondait alors à 62-64°. Ce produit réentraîné fondait à 86°, un nouvel entraînement le ramenait à 62-64°, et les entraînements suivants le ramenèrent à 88° :

1° Entraînement	88–89	6° Entraînement	87–88
2° —	62–64	7° —	86–87
3° —	86	8° —	84–85
4° —	62–64	9° —	87–88
5° —	86–87		

Nous avons essayé d'obtenir des cristaux suffisamment gros des deux formes pour les comparer, en abandonnant des solutions éthérées sous siccateur. Les deux produits obtenus avaient le même point de fusion 89°.

Pouvoirs rotatoires.

Ainsi qu'on pouvait le prévoir, les produits F. 62-64° et F. 88-89°. ont en solution les mêmes pouvoirs rotatoires :

	F., 62-64	F., 88-89
Solvant acétone : C = 0,05 gr. cc.)		
$[\alpha_J]$	— 33°18	— 33°
$[\alpha_V]$	— 37,18	— 37
$[\alpha_B]$	— 61,98	— 62,33

Dispersion $\frac{B}{J}$ 1.88

Indice de H mobile.

Nous avons déjà indiqué les nb. qui nous donnèrent :

H mob. 0/0 0,599
Calculé pour $C^{10}H^{17}CH^2OH$ 0,595

Formylation. On chauffe 1 h. au B.-M., le mélange d'alcool et d'acide formique, ce dernier en excès. On reprend par l'eau. lave jusqu'à neutralité, sèche sur SO^4Na^2.

Le liquide ainsi obtenu, possède à 14°,5 un indice de réfraction $n=1,475$ (déterminé au réfractomètre d'Abbe), sa densité à 14°,5 par rapport à l'eau 4° est 0,9876. Indice de saponification :

0gr,2881 saponifiés par 10 cc. KOH à 1mol,88/litre, à l'ébullition

En retour, H^2SO^4N 17cc.35
D'où : Masse moléculaire 198
Calculé pour $HCO^2CH^2C^{10}H^{17}$...... 196

D'après les nombres précédents :

$$\text{Réfraction moléculaire} : \frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{M}{d} = 55,85$$

Σ des réfractions atomiques ($HCO^2CH^2C^{10}H^{17}$) = 55

Acétylation. On chauffe 2 h. au B.-M., un mélange de masses égales de l'alcool, d'anhydride acétique et d'acétate de sodium anhydre. — On reprend par l'eau, lave, sèche sur SO^4Na^2.

Le liquide obtenu distille à point fixe, sans laisser de résidu :

Eb = 127°5/18 mm.

Indice de réfraction à 18° 1.470
Densité à 18°/eau à 4° 0,9868

Indice de saponification :

1gr,0406 saponifiés par 10 cc. KOH à 1mol,61 litre

	En retour, H^2SO^4N	11 cc.
D'où :	Masse moléculaire	204
	Calculé pour $CH^3CO^2{-}CH^2{-}C^{10}H^{17}$	210
	Réfraction moléculaire	59,37
	Σ des réfractions atomiques	59,60

Paranitrobenzoate. La solution éthérée de l'alcool est traitée par du Na dont on retire l'excès lorsque la réaction est terminée. On ajoute alors le chlorure de paranitrobenzoyle. On essore au bout de 3 jours et reprend le résidu par l'alcool bouillant.

On obtient de beaux cristaux, jaune très clair F. 126° :

Indice de saponification :

0gr,5386 saponifiés par 20 cc. KOH alcool à 1mol,57/litre

Titrage en retour H^2SO^4n	29cc,7
Masse moléculaire	316
Calculé pour $O^2N.C^6H^4{-}CO^2{-}CH^2{-}C^{10}H^{17}$	317

Dosage de N :

Subst. : 0gr,3618 N, 14cc,3 à 16° sous 725mm,8 corr.

Trouvé N 0/0	4,45
Calculé pour $C^{18}H^{23}O^4N$	4,41

Pouvoirs rotatoires :

(0gr,6738 dilués à 25 cc. éther).

	J	V	B	
α 20 cm..	— 30′	— 50′	— 1°20′	B/J = 2,66
[α].......	— 9°27	— 15°46	— 24°74	(Ether, C = 0,027 gr./cc.)

Oxydation du camphane-carbinol en acide camphane-carbonique.

Dans 250 cc. d'eau, on met 6gr,8 d'alcool, 4gr,85 de $KMnO^4$, 1gr,02 de soude. On agite à froid pendant 3 jours. On essore. Le filtrat additionné d'HCl donne un précipité qu'on sépare et sèche sous vide :

Masse, 3gr,12 F., 69–71 Rendement, 43 0/0

(Notons qu'un mélange de ce produit et d'acide camphane-carbonique F. 69-70° préparé par carbonatation de $C^{10}H^{17}MgCl$ fond à 69-70°) :

Indice acidimétrique :

0gr,1824 dissous dans...	25 cc. NaOH $n/10$
En retour	15cc,1 H^2SO^4 $n/10$
Masse moléculaire.. — Trouvé	184
Masse moléculaire.. — Calculé	182

Pouvoirs rotatoires :

1gr,2500 dilués à 25 cc. (benzène).

	J	V	B		$[\alpha_J]$	$[\alpha_V]$	$[\alpha_B]$
l 20 cm.	— 60′	— 62′	— 150′	$\left(\frac{B}{J} = 2.5\right)$	— 10°	— 10°3	— 25°

(Benzène C = 0.05 gr. cc.)

Camphane-carbinol préparé par réduction d'un acide camphane-carbonique (6).

La carbonatation du magnésien du chlorhydrate de pinène conduit à un produit acide qui brut fond à 58°. — De ce produit, on peut extraire, entre autres fractions, un corps ayant les propriétés suivantes :

F = 69-70° $[\alpha_J]$ — 2° $[\alpha_V]$ = — 2°33 $[\alpha_B]$ — 6°66
(Benzène, C = 0,05 gr. cc.)

Masse moléculaire (déterminée par acidimétrie)... 183
Calculée pour $C^{10}H^{17}CO^2H$ 182

Préparation du camphane-carbonate d'éthyle. Nous avons employé la méthode de Houben (7) en la modifiant légèrement.

On dissout 36gr,4 (1/5 mol.) de l'acide dans 150 cc. alcool 97°. La solution étant refroidie et maintenue à 0°, on la sature d'HCl sec, et on abandonne 12 h. à 0°. Puis on chauffe doucement pendant 24 h., il distille lentement du chlorure d'éthyle et de l'alcool. Finalement on distille au B.-M. Il reste alors 2 couches dans le ballon. On décante. La couche supérieure est du camphane carbonate d'éthyle presque pur (42 gr.). On la sèche sur SO^4Na^2 et la distille sous vide. Eb. = 110-112° sous 6 mm.

Presque tout passe à 111°. Il reste très peu de résidu.

Cette éthérification est donc pratiquement quantitative.

L'éther sel obtenu possède les pouvoirs rotatoires suivants :

$[\alpha_D]$	$[\alpha_J]$	$[\alpha_V]$	$[\alpha_B]$	
— 2°03	— 2°18	— 2°68	— 6°66	B/J = 3.28

(Produit pur, *d* = 0,976)

Réduction du camphane-carbonate d'éthyle par le sodium et l'alcool

L'éther dissous dans 4 fois son poids d'alcool, coule lentement sur 6 atomes de Na en gros morceaux. Après plusieurs heures d'ébullition au B.-H. on ajoute de l'alcool pour dissoudre tout le sodium, puis de l'eau. On distille l'alcool. Il reste deux couches dans le ballon.

La couche supérieure additionnée d'un peu d'eau, reste limpide

(6) Cf. Rupe et Hirschmann, *Helv. chim. Acta*, 1928, t. **11**, p. 1180.
(7) Houben, *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 3439.

s l'addition d'une plus grande quantité d'eau, donne un précifacile à essorer.

: précipité est entraîné à la vapeur d'eau. On recueille deux tions qui sont séchées sous vide :

	1° fraction		2° fraction	
	F = 86–87°		F = 88–89°	
.....	— 27°91		— 25°	
.....	— 31°64	$\frac{B}{J} = 1,97$	— 28°24	$\frac{B}{J} = 1,96$
.....	— 54°93		— 49°	
	Acétone C = 0,1 gr./cc.		(Acétone C = 0,03 gr./cc.)	

e produit F. 88-89° mélangé à l'alcool F. 88-89° obtenu par on du formiate d'éthyle sur $C^{10}H^{17}MgCl$, conserve le même nt de fusion. — L'activité optique est plus faible que celle de :ool provenant de la 1re préparation.

Oxydation de l'acide camphane-carbonique en camphre.

ions voulions par cette opération relier l'alcool décrit $H^{17}CH^2OH$ au camphre, point de repère de la structure en cette ie terpénique.

'alcool oxydé au permanganate fournit l'acide $C^{10}H^{17}CO^2H$ 69-70°. Nous avons cherché à oxyder cet acide en camphre.

keda (8) signale l'obtention de camphre dans l'oxydation d'un de camphane-carbonique F. 80° par l'ozone.

Nous avons obtenu du camphre F. 178° (corr.) en oxydant l'ac. mphane-carbonique (F. 69-70°) par le permanganate alcalin.

Nous avons fait plusieurs essais en modifiane soit la températe (15 et 100°) soit la quantité de MnO^4K, l'acide étant dans tous : cas sous forme de sel de Na (1 mol.) en présence d'un excès mol.) de soude et dilué dans 60 fois son poids d'eau.

Dans tous les cas, les rendements en camphre furent très mauis, soit qu'une grosse partie de l'ac. camphane-carbonique restât altérée (faible excès de MnO^4K ou température ordinaire, même ı bout de 20 jours) soit qu'au contraire il fut presque complèteent détruit, en CO^2 et H^2O.

réparation du camphane-carbinol par action du trioxyméthylène sur le magnésien du chlorhydrate de pinène.

Le magnésien préparé selon la méthode habituelle (1/2 mol.), on joute 15 gr. de trioxyméthylène sec et on agite pendant plusieurs ours.

On chauffe ensuite à l'ébullition pendant 2 jours, on distille la ıajeure partie de l'éther et chauffe à nouveau pendant 1 h.

Après refroidissement, on hydrolyse à la glace, dissout la

(8) Ikeda, *Scient. Papers of the Inst. of Ph. and Ch. Res.*, Tokio, 1927, n° 103.

magnésie à l'acide acétique. La partie éthérée est lavée, séchée et soumise à l'extraction phtalique. On obtient ainsi finalement un solide qui, brut, fond de 145 à 148°, et après cristallisation dans le benzène de 157 à 159°.

Le mélange de ce phtalate avec une portion de celui du camphane-carbinol F. 157-159° fond à la même température.

Indice de saponification :

$0^{gr},4068$ saponifiés par 10 cc. KOH alcool à $1^{mol},61$ litre

	En retour, $H^2SO^4\ n$	$13^{cc},5$
D'où :	Masse moléculaire	313
	Calculé pour $C^6H^4\begin{cases}CO^2H \\ CO^2CH^2C^{10}H^{17}\end{cases}$.	316

Pouvoir rotatoire :

$0^{gr},6258$ dilués à 25 cc. (acétone)

	J	V	B	
ρ/20 cm.......	— 36′	— 38′	— 1°4′	B J = 1,7[illegible]
[α]............	— 11°98	— 12°65	— 21°31	

Acétone, C = 0,025 gr./cc.

Toutes ces propriétés sont très voisines de celles du phtalate de camphane-carbinol. Rappelons que la fraction (2) de ce phtalate, par exemple, était caractérisée par les constantes :

F = 159,5-160° α_J — 12°06 α_V — 13°18 α_B — 21°50 B J 1,7[illegible]

nombres identiques, aux erreurs de mesures près, aux précédents.

Les rendements de cette préparation, en camphane-carbinol sont très mauvais : 0,5 0/0,

Conclusions.

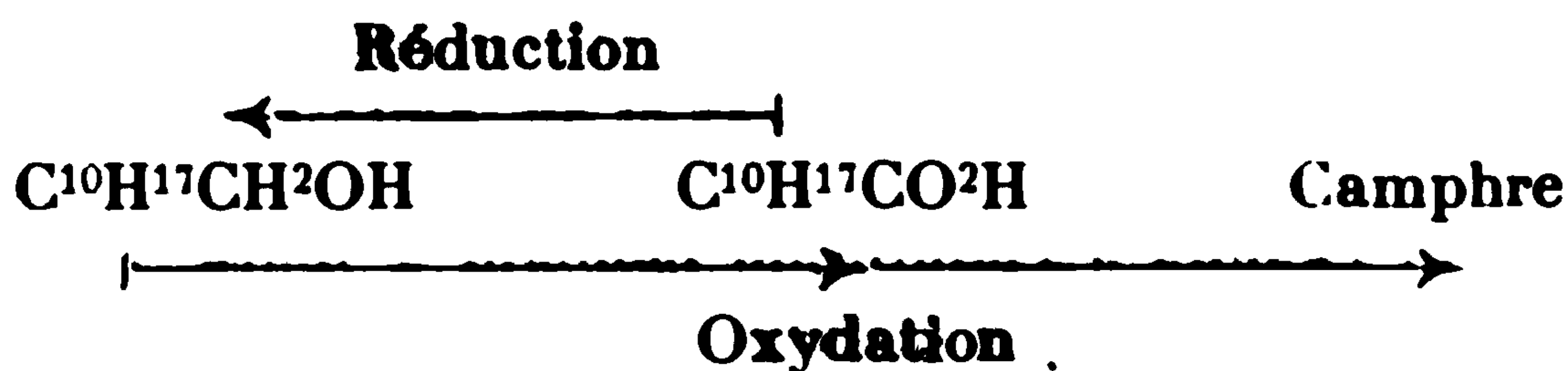
Les alcools $C^{10}H^{17}CH^2OH$ préparés à partir du magnésien du chlorhydrate de pinène :

1° Par action de CO^2, et réduction de l'éther éthylique de l'acide camphane-carbonique (F. 69-70° formé) ;

2° Par action du trioxyméthylène ;

3° Du formiate d'éthyle, sont identiques.

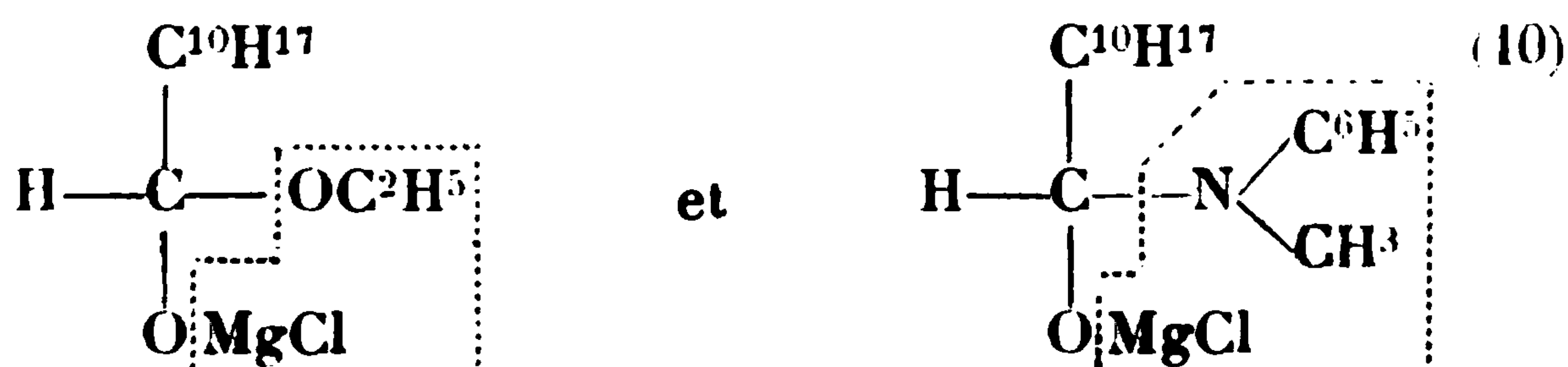
Si l'on tient compte des réactions décrites :



on peut appeler cet alcool camphane-(2)-carbinol.

L'excellence des rendements de la préparation au formiate d'éthyle, est à signaler parmi les réactions de ce magnésien. Ils

atteignent 34 0/0 du chlorhydrate mis en jeu, le maximum théorique étant 50 0/0. Ce résultat est à rapprocher de celui qu'on obtient dans l'action sur le même magnésien, de la méthyl-*n*-formanilide qui conduit à l'aldéhyde-bornylformique avec des rendements de 40 0/0 (9). La parenté des groupements fonctionnels mis en jeu permet de penser que les corps intermédiairement formés sont respectivement :



La plus grande stabilité du second permettrait à l'aldéhyde de subsister jusqu'à l'hydrolyse, tandis que dans le 1er cas le complexe aldéhydique instable donnerait une aldéhyde à grande aptitude réactionnelle (si l'on veut, à l'état naissant) qui serait rapidement réduite par une seconde molécule $C^{10}H^{17}MgCl$.

Nous avons cru devoir insister sur ce point, car parmi les réactions effectuées sur ce magnésien, si l'on excepte les simples additions d'oxygène, CO^2... etc., l'action de la méthylformanilide et celle du formiate d'éthyle apparaissent comme les plus simples — et les plus fécondes — les autres opérations actuellement décrites n'ayant toujours donné, à côté de quantités importantes de carbures (camphane et dibornyle, parfois bornylène) que des traces de dérivés terpéniques autres, qu'ils fussent attendus ou non du jeu habituel des réactions (11).

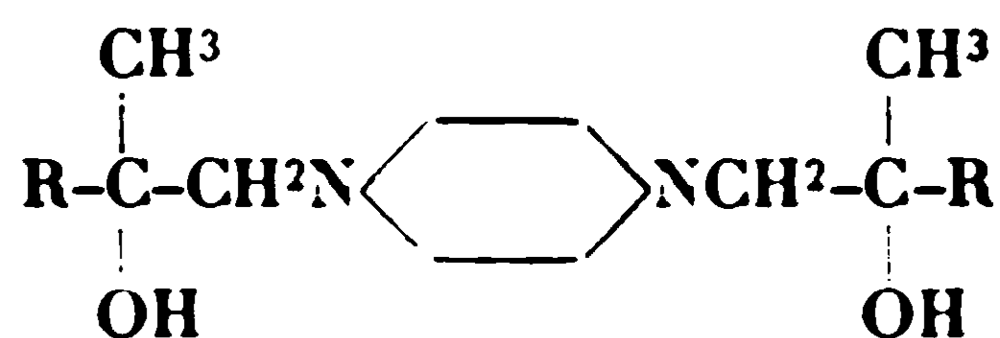
N° 79. — Sur deux nouvelles séries d'anesthésiques locaux dérivés de la pipérazine; par MM. FOURNEAU et B. SAMDAHL.

(23.5.1930.)

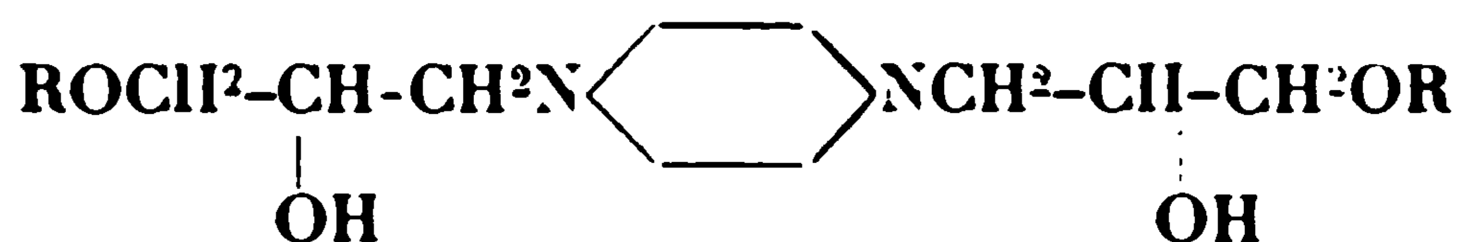
Sachant que certains aminoalcools isocycliques de la pipérazine (1) sont pourvus d'un pouvoir anesthésique très net, ils nous a semblé intéressant de préparer quelques séries d'aminoalcools analogues, mais contenant des radicaux aliphatiques au lieu de radicaux isocycliques, pour rechercher s'ils sont également anesthésiques et en ce cas, déterminer à partir de quel terme commence l'action anesthésique.

(9) HOUBEN, *D. ch. G.*, 1910, t. 43, p. 3435.
(10) Voir schéma de la page 995.
(11) Dh. CHATTERJEE, *Thèse de l'Université de Nancy*, 1928.
(1) FOURNEAU et BARRELET, *Bull. Soc. chim.*, 1929, p. 1172. — Pour d'autres dérivés de la pipérazine, voir MANNICH, *D. ch. G.*, année 1922, p. 3510.

Nous avons alors préparé deux séries de ces corps, l'une du type :

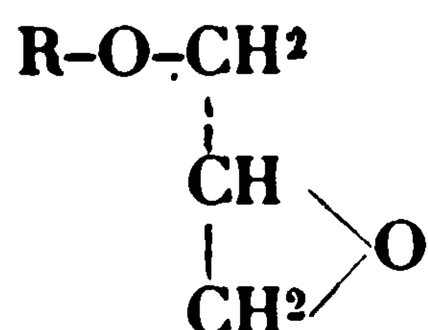


et l'autre du type :

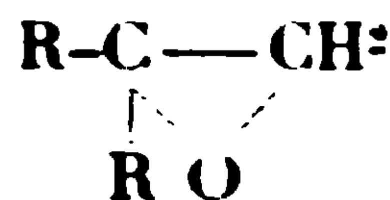


en commençant par R = propyle et montant jusqu'à R = heptyle. A partir des dérivés du butyle ces corps développent une action anesthésique plus ou moins nette sur le bout de la langue. L'action anesthésique s'accroît en même temps que le poids moléculaire et pour le dérivé heptylique, par exemple, elle atteint 9,1 et 22,5 fois celle de la cocaïne pour la cornée du lapin.

Ces composés ont été obtenus avec des rendements presque théoriques dans la plupart des cas, par chauffage de deux molécules d'oxyde d'éthylène du type :



ou du type

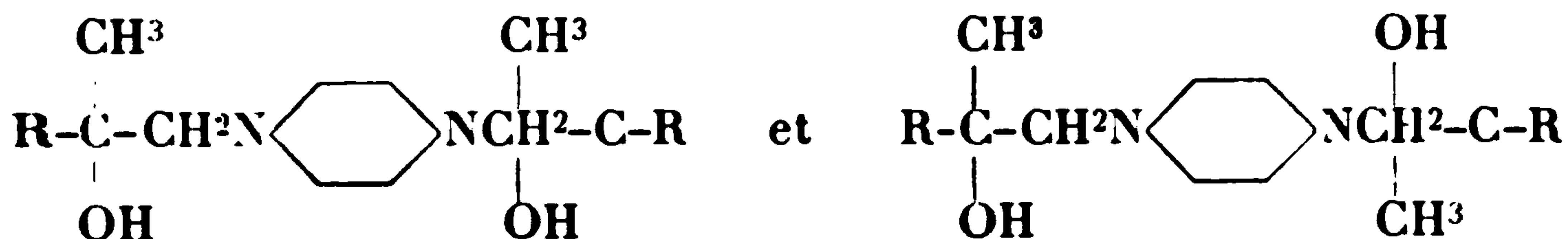


avec une molécule de pipérazine et transformation des produits de la réaction en dichlorhydrates, qui cristallisent très bien dans l'eau ou dans l'alcool absolu. Les points de fusion. ou plutôt les points de décomposition des dichlorhydrates de la première série sont très nets, tandis que les dichlorhydrates de l'autre série se décomposent peu à peu par chauffage et par conséquence ne montrent pas des points de fusion définis. Les picrates correspondants fondent tous très nettement. Les bases corréspondantes ont été libérées des dichlorhydrates par addition d'alcali. Quelques-unes ont été obtenues à l'état cristallin, les autres à l'état huileux. Elles sont toutes peu solubles dans l'eau mais très solubles dans les solvants organiques usuels.

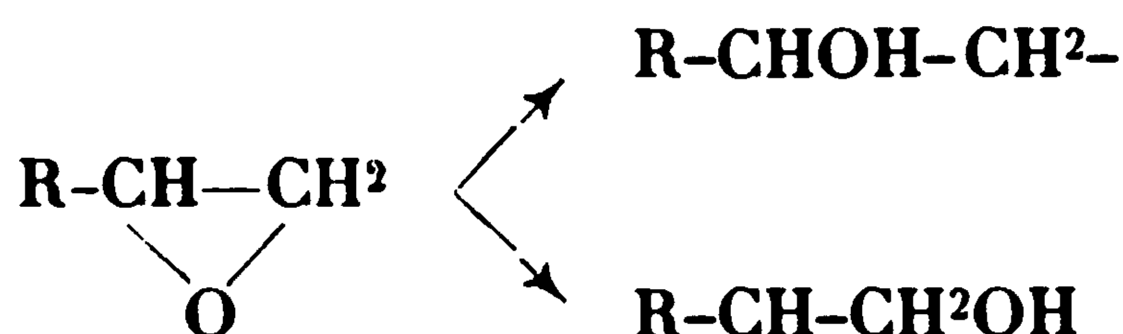
Nous avons essayé de titrer ces bases de différentes manières et avec des indicateurs différents (hélianthine, rouge méthyle, jaune diméthyle, tournesol, rouge Congo, etc.), mais les virages ne sont pas toujours très nets, surtout celui qui correspond à la 2e basicité. Cependant le titrage « à la touche » à l'aide de papier tournesol et de papier Congo nous a donné des résultats satisfaisants. Nous avons ainsi pu constater les deux fonctions basiques de ces corps.

Les aminoalcools symétriques de la pipérazine doivent pouvoir

existier sous deux formes stéréochimiques, l'une inactive par nature, l'autre pouvant être dédoublée :



De même l'ouverture de l'oxyde d'éthylène peut se faire de deux manières :

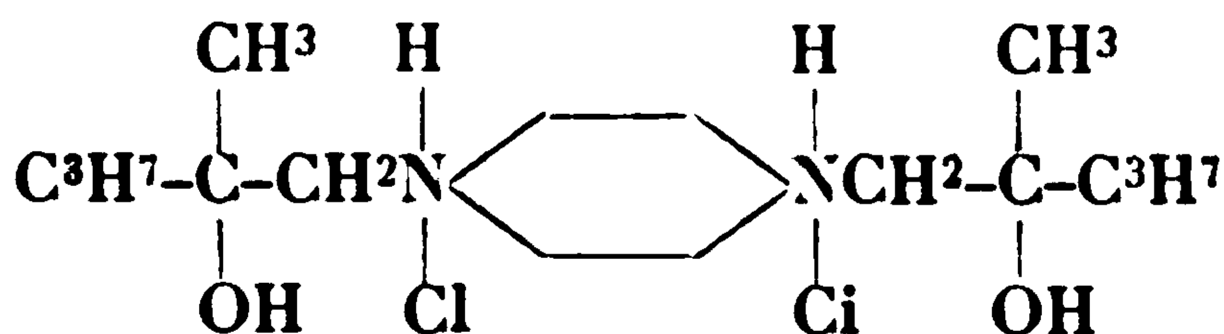


Cependant l'action des amines sur les oxydes d'éthylène se fait toujours, en pratique, dans le même sens. Dans un seul cas (2) pipérazine-bis-(méthyl-benzyl-carbinol) on a signalé deux corps qui pourraient être les deux isomères.

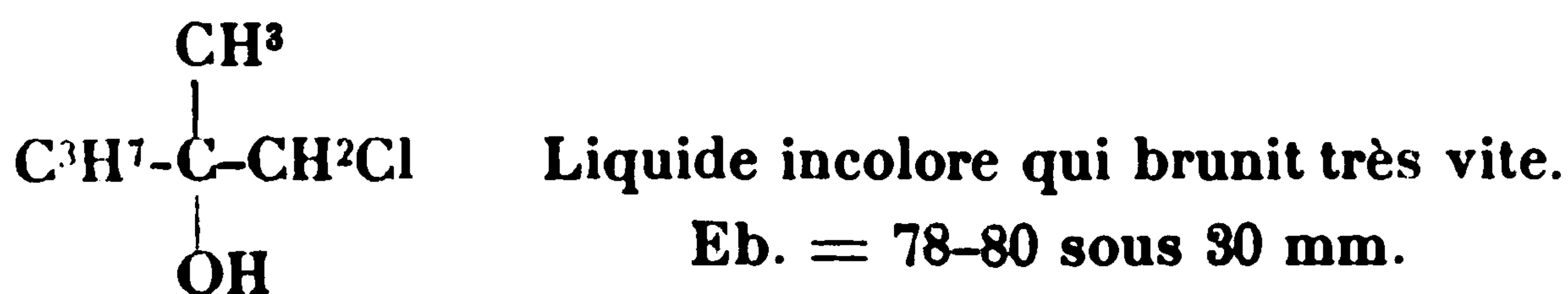
Pour essayer d'isoler les isomères, dans le cas où ils existeraient, nous avons effectué des recristallisations répétées et fractionnées, non seulement des dichlorhydrates mais des picrates correspondants; mais les cristaux obtenus, ont toujours eu le même aspect, et il ne s'est produit aucun changement dans les points de fusion.

I

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(propyl-diméthyl-carbinol).

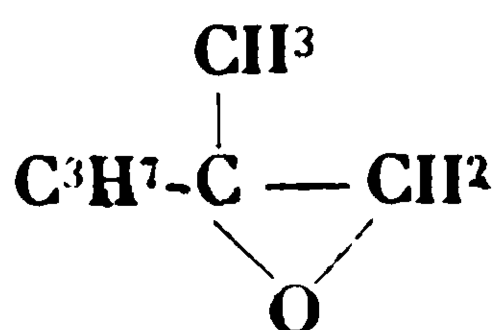


Le propyl-méthyl-chlorométhyl-carbinol est préparé par action de chloracétone sur le bromure de propyl-magnésium dans les conditions habituelles :



(2) Fourneau et Barrelet, *Bull. Soc. chim.*, 1929, p. 1183.

Cette chlorhydrine est transformée en oxyde d'éthylène par agitation avec de la lessive de soude concentrée :



Liquide incolore, odeur caractéristique.
Eb. = 108-110° sous 756 mm.

Deux molécules de cet oxyde d'éthylène (12 gr.) sont ajoutées peu à peu à une molécule (11gr,6) d'hydrate de pipérazine fondue et le mélange chauffé à reflux au bain d'huile à 120-130° pendant 4 heures en agitant soigneusement et fréquemment. Le produit de la réaction est dissous dans l'éther, lavé deux fois avec de petites quantités d'eau pour enlever la pipérazine n'ayant pas réagi, puis la solution éthérée (3) est additionnée d'acide chlorhydrique à 10 0/0 jusqu'à légère acidité au rouge Congo. La couche aqueuse est séparée et concentrée dans le vide jusqu'à cristallisation. Obtenu 15 gr. de chlorhydrate, lequel, recristallisé dans l'alcool absolu jusqu'à point de fusion constant se présente sous la forme de plaquettes incolores fondant à 220-221° en se décomposant (bain d'huile).

Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther.

Dosage du chlore : (Méthode de Volhard). — Subst. 0gr,2025 : $AgNO^3$ *n*/10, 11cc,3. — Trouvé : Cl 0/0, 19,78. — Calculé pour $C^{16}H^{34}O^2N^2$ 2HCl : Cl 0/0, 19,74,

Ce composé n'est pas anesthésique sur la langue.

Il a été essayé sous le n° 661.

Base libre. — Le dichlorhydrate avec un peu d'eau est traité par la lessive de soude en présence d'éther qui dissout facilement la base. La couche éthérée est lavée avec de petites quantités d'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chlore. Après séparation, la solution éthérée est séchée sur le sulfate de soude, l'éther chassé, et le résidu distillé dans le vide.

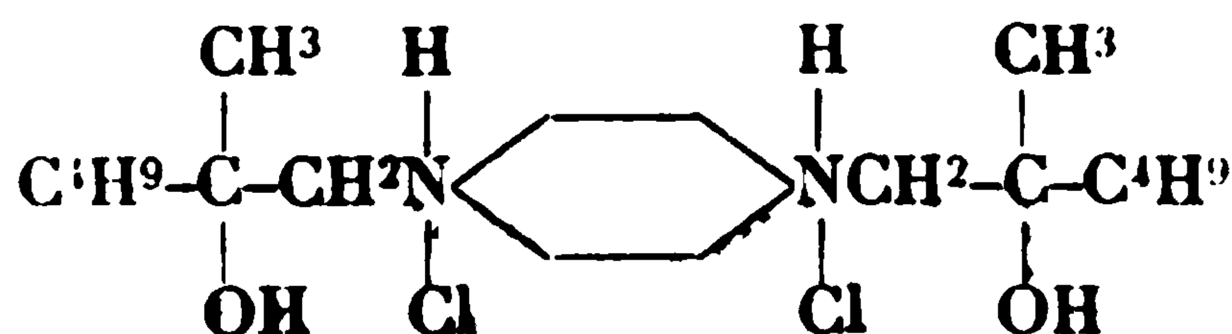
La base est obtenue sous forme d'une huile incolore et inodore. Eb. = 171° sous 3 mm. Elle a été abandonnée à la glacière pendant deux mois sans se solidifier.

Picrate. — Une solution concentrée du dichlorhydrate est précipitée avec un léger excès d'une solution d'acide picrique saturée à froid. Le précipité est jaune citron, il est recristallisé dans l'eau bouillante.

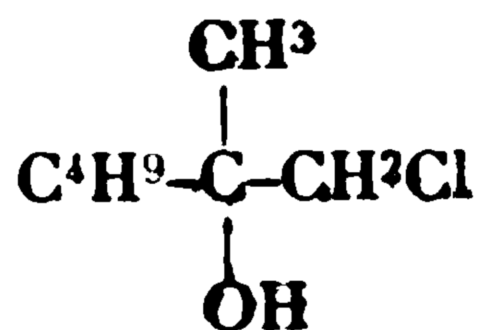
Prismes longs, jaunes. P. F. 206° avec décomposition.

(3) La couche éthérée, séchée et distillée, n'a donné comme résidu qu'un peu d'oxyde d'éthylène.

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(butyl-diméthyl-carbinol).

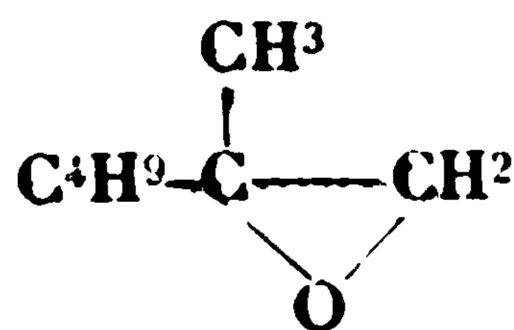


Le butyl-méthyl-chlorométhyl-carbinol est préparé comme le précédent :



Liquide incolore qui brunit très vite.
Eb. = 84-86° sous 20 mm.

Transformé en oxyde d'éthylène comme le précédent :



Liquide incolore odeur caractéristique.
Eb. = 45-50° sous 20 mm.

Le dérivé de pipérazine est préparé par chauffage à reflux d'une molécule d'hydrate de pipérazine (9gr,7) et deux molécules d'oxyde d'éthylène (11gr,4) au bain d'huile à 125-135° pendant 4 heures, puis transformé en dichlorhydrate comme le précédent. Rendement 16 gr. Recristallisé plusieurs fois dans l'eau il se forme de petites plaquettes incolores fondant à 221-222° sous décomposition.

Dosage du chlore. — Subst., 0gr,1938; $AgNO^3$ $n/10$, 10 cc. — Trouvé : Cl 0/0, 18,30. — Calculé pour $C^{18}H^{38}N^2O^2.2HCl$ Cl 0/0, 18,32.

Ce produit est légèrement anesthésique sur la langue.

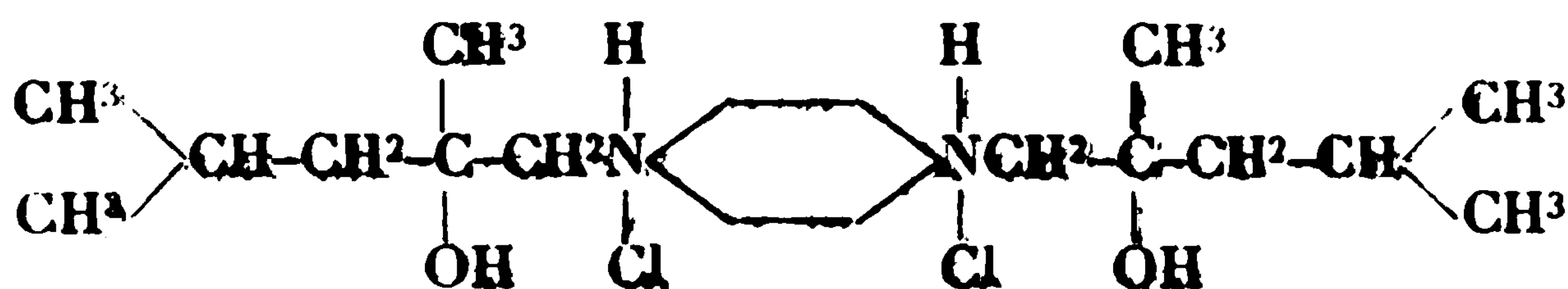
Il a été essayé sous le n° 653.

Base libre. — Préparée comme la précédente. Elle est cristallisée après plusieurs semaines de repos dans la glacière. Eb. = 188° sous 25 mm. P. F. 36-37.

Picrate. — Prismes courts, jaunes. P. F. 202° déc.

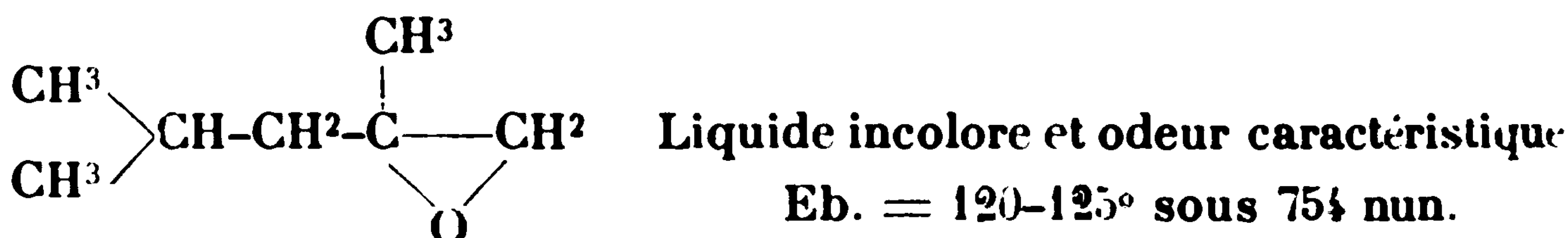
Des cristallisations fractionnées ne modifient pas le point de fusion.

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(isobutyl-diméthyl-carbinol).



L'isobutyl-méthyl-chlorométhyl-carbinol est préparé comme les

précédents. La fraction bouillant entre 65-95° sous 25 mm. est transformée en oxyde d'éthylène :



Cet oxyde d'éthylène est traité avec l'hydrate de pipérazine. La substance obtenue recristallisée dans l'alcool absolu se présente sous forme de plaquettes incolores fondant à 221-222° sous décomposition.

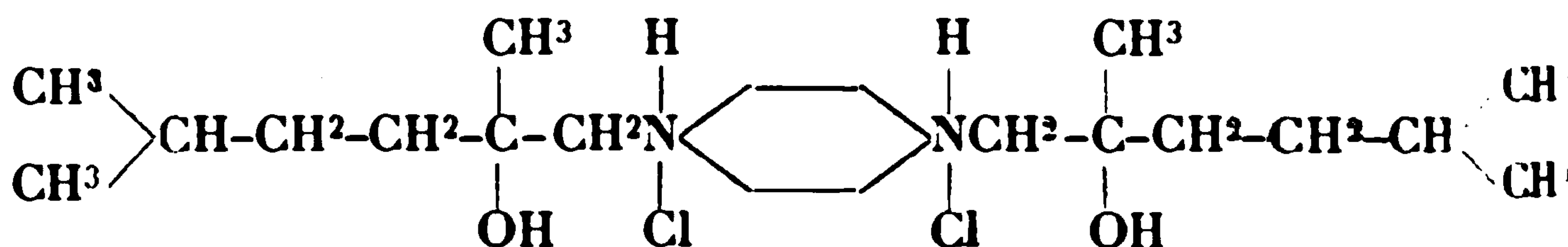
Dosage du chlore. — Subst., 0gr,2150; $AgNO^3$ $n/10$, 11cc,15. — Trouvé : Cl 0/0, 18,39. — Calculé pour $C^{18}H^{38}O^2N^2$,2HCl : Cl 0/0, 18,32.

Ce composé est nettement anesthésique sur la langue. Il a été essayé sous le n° 667.

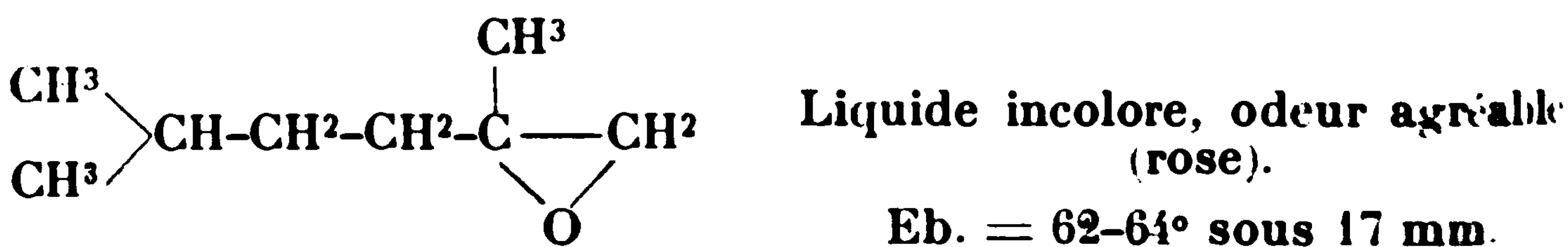
Base libre. — Huile presque incolore. Eb. = 181-183° 3/mm.

Picrate. — Cristallisé dans l'eau bouillante, aiguilles jaunes F. 206-207° sous décomposition.

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(isoamyl-diméthyl-carbinol).



L'isoamyl-méthyl-chlorométhyl-carbinol (78-118°/20 mm.) est transformé en oxyde d'éthylène par agitation avec la soude alcoolique :



Le mélange d'oxyde d'éthylène et d'hydrate de pipérazine est chauffé à reflux au bain d'huile à 130-140° pendant 4 heures. Le produit de la réaction est transformé directement en dichlorhydrate, la solution aqueuse du ce dernier est lavée à l'éther pour enlever l'oxyde d'éthylène n'ayant pas réagi, puis concentré dans le vide jusqu'à cristallisation et recristallisé plusieurs fois dans l'eau. P. F. 228° décomposition. La solubilité dans l'eau froide de ce dichlorhydrate est à peu près 3 0/0.

Dosage du chlorure. — Subst., 0gr,2567; $AgNO^3$ $n/10$, 12cc,30. —

Trouvé : Cl 0/0, 16,99. — Calculé pour $C^{20}H^{42}O^{2}N^{2}$ 2HCl : Cl 0/0, 17,08.

Ce composé est fortement anesthésique sur la langue. Il a été essayé sous le n° 654.

Base libre. — La base se précipite à l'état cristallin par addition de l'alcali. Comme elle est très soluble dans tous les solvants organiques ordinaires il nous a été impossible de les faire recristalliser. Plaquettes P. F. 57-58°. Le dichlorhydrate correspondant a été soumis à la cristallisation fractionnée et la base libérée de chaque fraction. Les points de fusion de dichlorhydrate, ainsi que des bases, ont toujours été les mêmes.

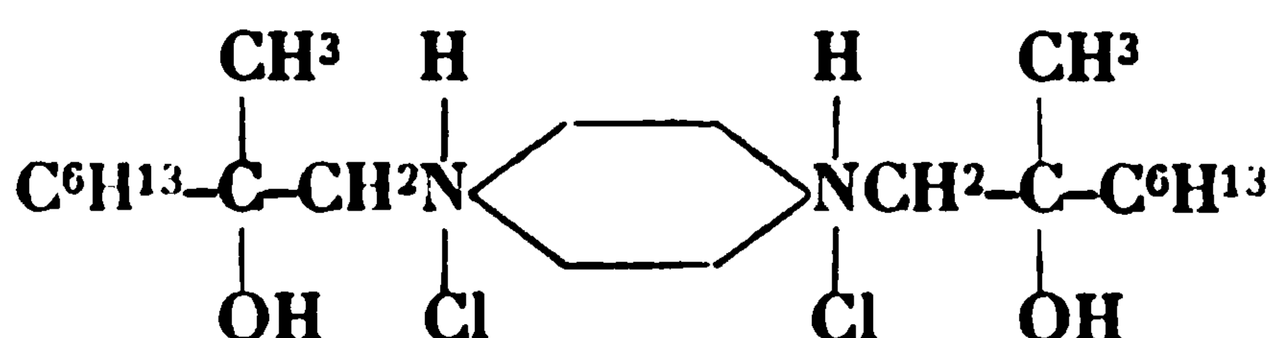
Les mélanges des différentes fractions ont également montré les mêmes points de fusion.

Titration de la base « à la touche » à l'aide de papier tournesol et de papier Congo :

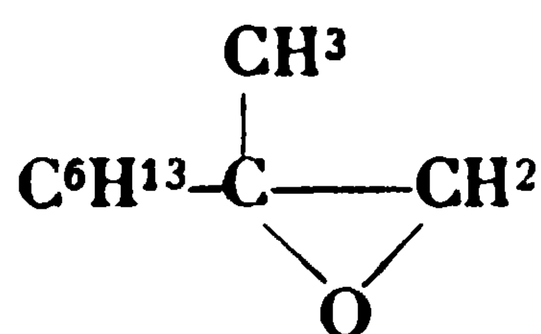
Subst., 8gr,8277 au tournesol (monochlorhydrate).	Vire à	2,45	NHCl
Calculé pour $C^{20}H^{42}O^{2}N^{2}$........................	—	2,43	—
Au rouge Congo (dichlorhydrate).......()..........	—	4,90	—
Calculé....................................	—	4,84	—

Picrate. — Plaques jaunes rhombiques P. F. 208-209° décomposition.

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(hexyl-diméthyl-carbinol).



L'hexyl-méthyl-chlorométhyl-carbinol brut (110-140°/45 mm.) est transformé en oxyde d'éthylène par agitation avec de la soude alcoolique :



Liquide incolore, odeur agréable (rose).
(Eb. = 77-80° sous 20 mm.

Le dichlorhydrate est cristallisé dans l'alcool absolu. Plaques incolores fondant à 230° sous décomposition. Il est un peu moins soluble dans l'eau que le dichlorhydrate précédent.

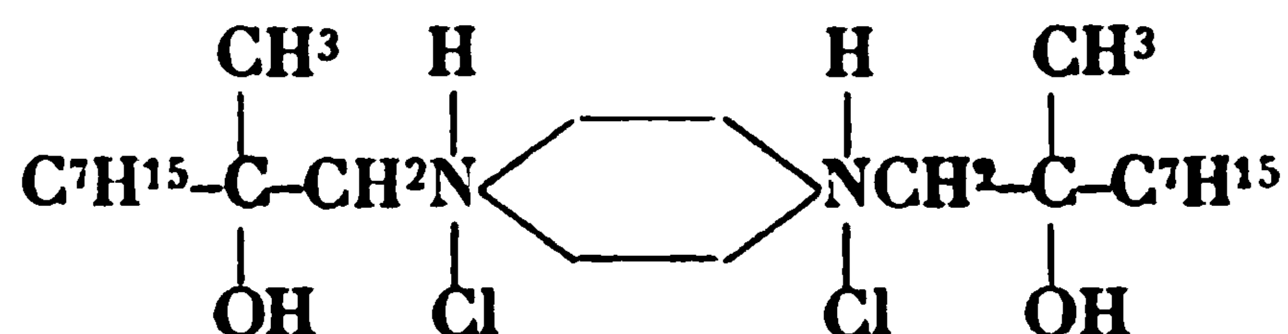
Dosage du chlore. — Subst., 0gr,1900; $AgNO^{3}$ *n*/10 8cc,55. — Trouvé : Cl 0/0, 15,96. — Calculé pour $C^{22}H^{46}O^{2}N^{2}$ 2HCl : Cl 0/0, 15,99.

Ce produit est anesthésique sur la langue. Il a été essayé sous le n° 655.

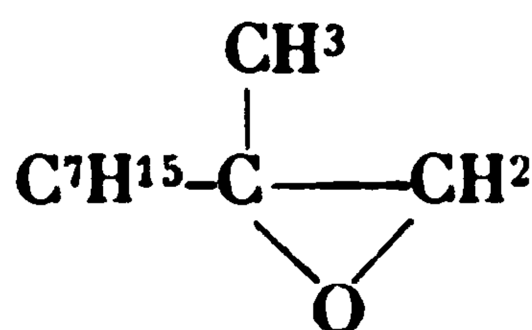
Base libre. — La base est libérée comme les bases propyliques et butyliques. Le résidu, après distillation de l'éther, a cristallisé après quelques jours de repos dans la glacière. Aiguilles fines P. F. 36-38°. Très soluble dans les solvants organiques usuels.

Picrate. — Cristallisé dans l'alcool, plaques jaunes rhombiques, P. F. 190-191° sous décomposition.

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(heptyl-diméthyl-carbinol).



L'heptyl-méthyl-chlorométhyl-carbinol est préparé comme les précédents. La fraction bouillant entre 120-130°/18 mm. est transformée en oxyde d'éthylène à l'aide de la soude alcoolique :



Liquide incolore, odeur agréable (rose). Eb. = 90-95° sous 18 mm.

Le dichlorhydrate de la base préparé comme les précédents cristallise dans l'alcool absolu. Il forme des plaquettes incolores qui fondent à 228-229° avec décomposition, peu solubles dans l'eau (à peu près 0,5 0/0 à la température ordinaire).

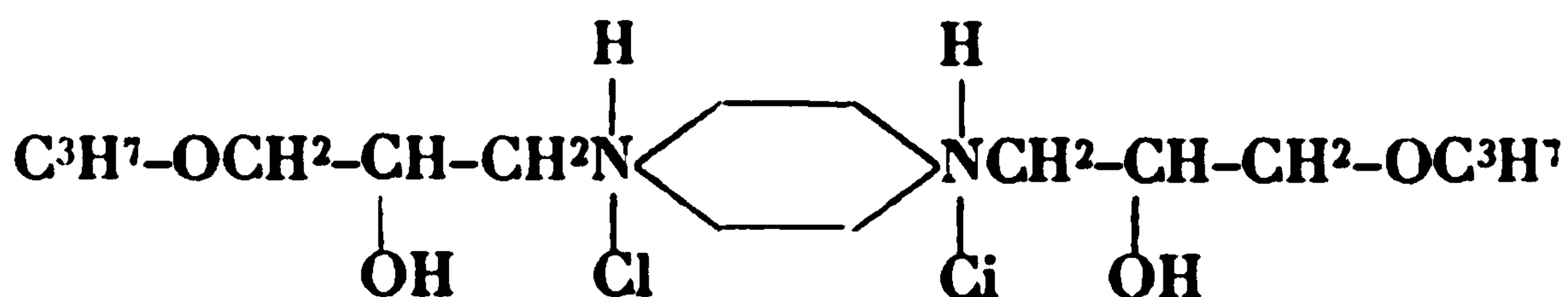
Dosage du chlore. — Subst., 0gr,1928; $AgNO^3$ *n*/10, S^{cc},10. — Trouvé : Cl 0/0, 14,90. — Calculé pour $C^{24}H^{50}O^2N^2 2HCl$. — Cl 0/0, 15,05.

Le produit est fortement anesthésique sur la langue. Il a été essayé sous le n° 656.

Base libre. — Préparée comme la précédente. Aiguilles fondant à 40-41°. Très soluble dans les solvants organiques ordinaires.

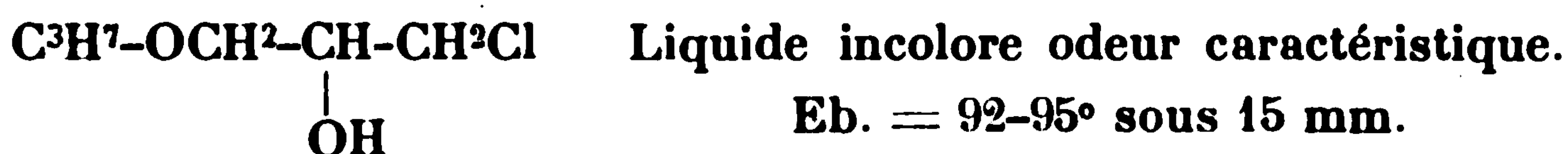
II

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(propyl-oxy-méthyl-méthyl-carbinol).

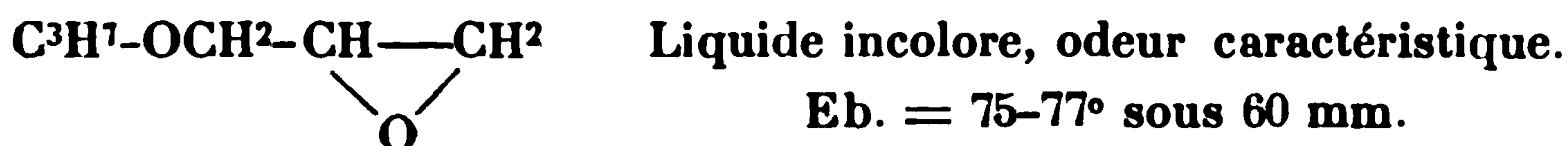


Le propyloxychloropropanol est préparé par chauffage à reflux d'un mélange de deux molécules d'alcool propylique et une molé-

culc d'épichlorhydrine, additionné d'un peu d'acide sulfurique concentré d'après la méthode générale de Fourneau et Ribas (4) :



Cette chlorhydrine est transformée en oxyde d'éthylène par agitation avec la lessive de soude concentrée :



Deux molécules de cet oxyde d'éthylène (17gr,4) sont ajoutées peu à peu à une molécule d'hydrate de pipérazine fondue, et chauffées à reflux au bain d'huile à 120-130° pendant 4 heures, tout en étant soumis à une agitation fréquente. Le produit de la réaction est débarrassé, par distillation dans le vide, de la pipérazine et de l'oxyde d'éthylène n'ayant pas réagi, ainsi que de l'eau. Le résidu dans le ballon est transformé en dichlorhydrate de la façon suivante : On dissout le produit dans l'acétone et dans cette solution on dirige un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à ce que la plus grande partie du dichlorhydrate soit précipitée.

Enfin on ajoute un peu d'acétone récemment saturée de gaz chlorhydrique jusqu'à légère acidité au rouge Congo. Le dichlorhydrate se précipite ainsi à l'état parfaitement cristallisé. On peut aussi se servir de l'éther de la même façon, seulement les cristaux sont moins beaux. Les cristaux ainsi obtenus (24 gr.) sont essorés, lavés à l'acétone plusieurs fois, séchés et recristallisés dans l'alcool absolu. Ce dichlorhydrate ne donne pas un point de fusion net. Chauffé en tube effilé il se décompose peu à peu vers 213° et fond complètement vers 223° (mousse). Après trois recristallisations dans l'alcool absolu il se comporte de la même façon. Ce composé est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'acétone et dans l'éther.

Dosage du chlore. — Subst., 0gr,2335; $AgNO^3 n/10$, 12 cc. — Trouvé : Cl 0/0, 18,22. — Calculé pour $C^{16}H^{34}O^4N_2 2HCl$: Cl 0/0, 18,13.

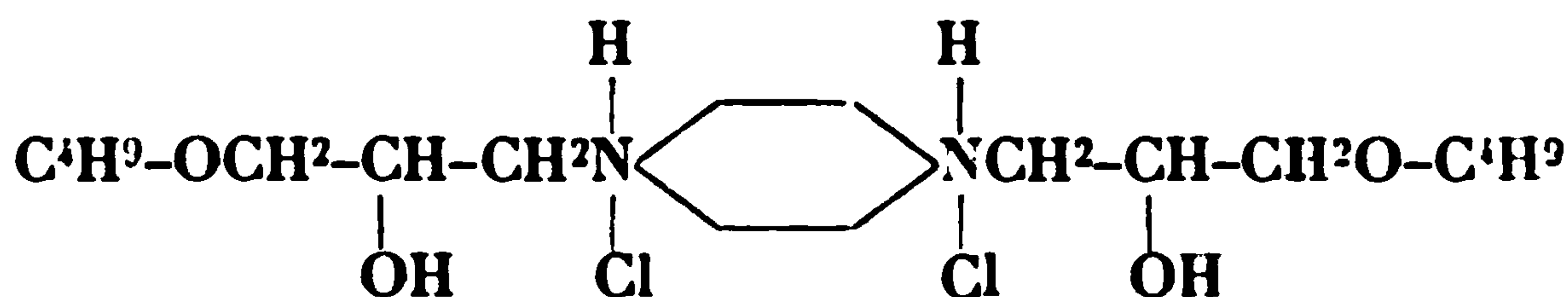
Le produit n'est pas anesthésique sur la langue. Il a été essayé sous le n° 662.

Base libre. — La base est libérée à l'aide de l'alcali, extraite à l'éther, etc., comme dans l'autre série. Huile presque incolore. Eb. = 209-211° sous 3mm,3.

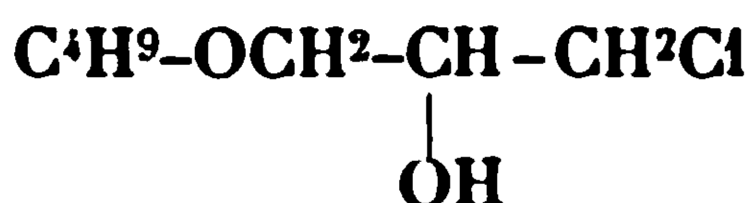
Picrate. — Préparé comme les picrates de l'autre série. Cristallisé dans l'eau bouillante, il se présente sous la forme de prismes courts, d'une couleur jaune-citron. P. F. = 172-174° avec décomposition.

(4) FOURNEAU et RIBAS, *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 1586.

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(butyl-oxy-méthyl-méthyl-carbinol).

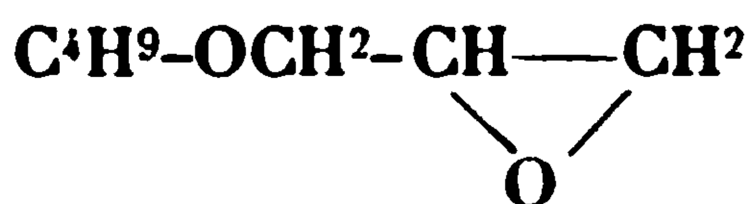


Le butyloxychloropropanol est préparé comme le précédent :



Liquide incolore.
Eb. = 122-124° sous 40 mm.

L'oxyde d'éthylène correspondant :



Liquide incolore.
Eb. = 79-80° sous 30 mm.

est traité par l'hydrate de pipérazine au bain d'huile à 130-140°. Le dichlorhydrate obtenu comme dans le cas précédent se présente sous la forme de plaquettes quadratiques incolores qui, chauffé en tube effilé, commence à se décomposer peu à peu vers 217° et fond complètement vers 227° (formation de mousse).

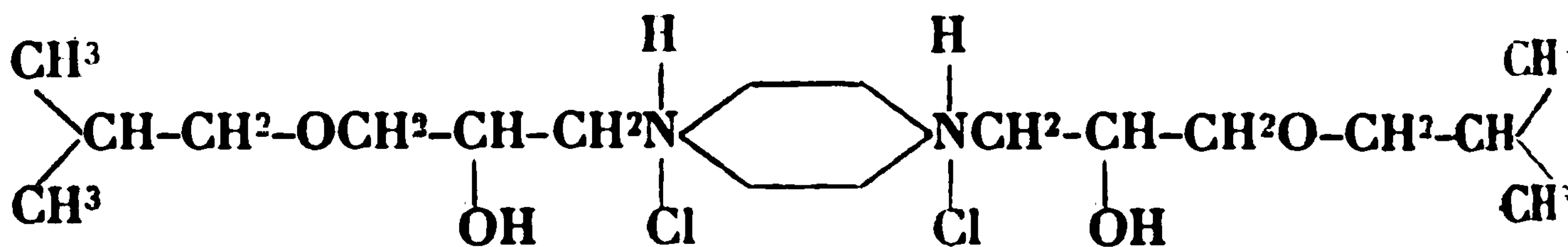
Dosage du chlore. — Subst., 0gr,1904 ; $AgNO^3 n/10$, 9cc,10. — Trouvé : Cl 0/0, 16,95. — Calculé pour $C^{18}H^{38}O^4N^2HCl$; Cl 0/0 16,92.

Ce composé est nettement anesthésique sur la langue. Il a été essayé sous le n° 657.

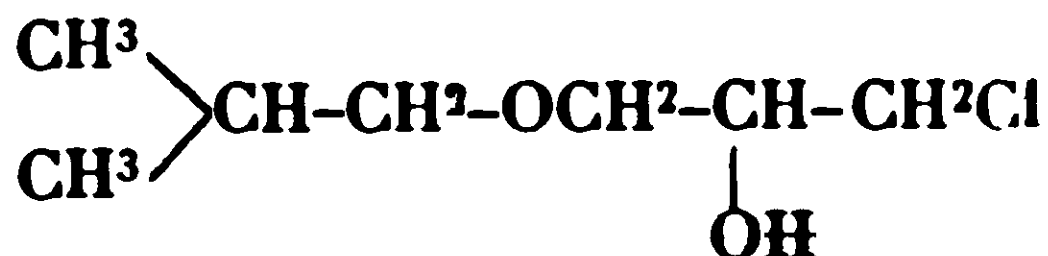
Base libre. — Huile qui distille à 226-228° sous 2m,7.

Picrate. — Ce picrate a été soumis à la cristallisation fractionnée dans l'eau et aussi dans l'alcool, mais le point de fusion ne change pas. Plaquettes jaunes fondant à 176-177°, décomposition.

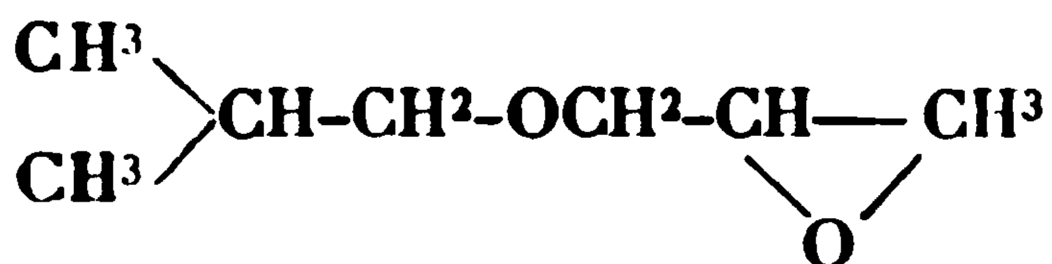
Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(isobutyl-oxy-méthyl-méthyl-carbinol).



L'isobutyloxychloropropanol et son oxyde d'éthylène sont préparés comme les précédents :



Liquide incolore.
Eb. = 100-102° sous 20 mm.



Liquide incolore, odeur caractéristique.
Eb. = 58-60° sous 20 mm.

Une partie du produit de la réaction de l'oxyde d'éthylène avec la pipérazine est transformée en chlorhydrate, l'autre est distillée dans le vide (voir plus loin). Le chlorhydrate est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool absolu. Chauffé en tube effilé, il commence à se décomposer vers 225° et fond totalement vers 240°. il est très solubie dans l'eau, un peu moins soluble dans l'alcool.

Dosage du chlore. — Subst., 0gr,1960; $AgNO^3 n/10$, 9cc,40. — Trouvé : Cl 0/0, 17,01. — Calculé pour $C^{18}H^{38}O^4N^2 2Cl$: Cl 0/0, 16,92.

La substance est nettement anesthésique sur la langue. Elle a été essayée sous le n° 666.

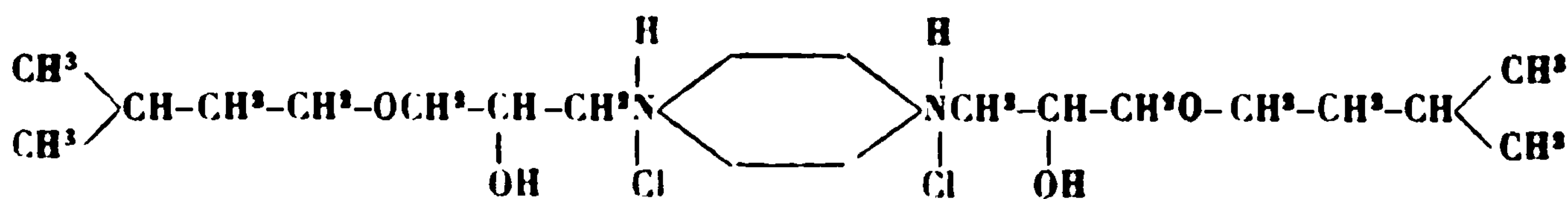
Base libre. — L'autre partie du résidu dans le ballon (voir plus haut) est distillée dans le vide. On a obtenu une huile qui a cris tallisé après quelques jours de repos dans la glacière. Les cristaux fondent déjà à la température ordinaire. Eb. = 210-214°/3 mm. Titré comme la base correspondante du dérivé isoamyle.

		cc	
Subst., 1gr,1990 au tournesol (monochlorhydrate).	Vire à	3,47	nHCl
Calculé pour $C^{18}H^{38}O^4N^2$	—	6,98	—
Au rouge Congo (dichlorhydrate)	—	6.98	—
Calculé	—	6,92	—

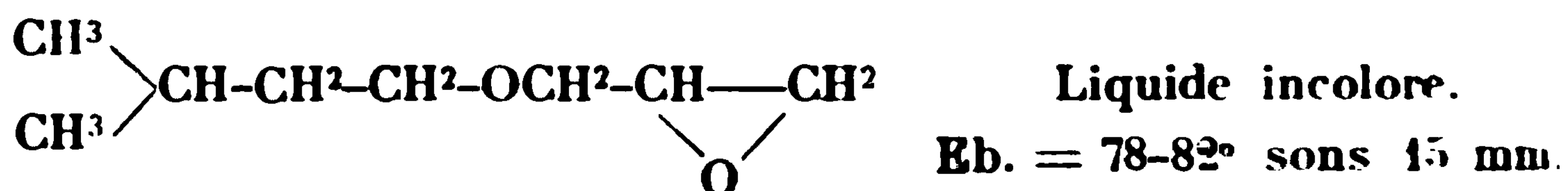
Picrate. — Cristallisé dans l'eau, plaques jaunes, P. F. 177-179°, décomposition.

En faisant recristalliser le dichlorhydrate on peut isoler une substance peu soluble qui est lavée à l'alcool. Elle n'a pas un point de fusion net. Elle commence à se décomposer vers 225° et fond complètement vers 245°. Les quelques centigrammes que nous en avions ont été transformés en picrate qui a montré une forme cristalline différente du picrate provenant du dichlorhydrate principal. Ce picrate fond vers 238° mais commence à noircir un peu avant. Il est possible que nous ayions ici à faire avec la forme isomère du composé précédent.

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(isoamyl-oxy-méthyl-méthyl-carbinol).



L'isoamyloxychloropropanol est transformé en oxyde d'éthylène à l'aide de la soude alcoolique :



Liquide incolore.
Eb. = 78-82° sous 15 mm.

Cet oxyde d'éthylène est traité avec l'hydrate de pipérazine et transformé en dichlorhydrate comme les autres composés correspondants de cette série. Ce dichlorhydrate recristallisé plusieurs fois dans l'alcool absolu se présente sous forme de plaquettes qui fondent vers 220° mais commencent à se décomposer un peu avant.

Dosage du chlore. — Subst., 0gr,3194; $AgNO^3$ n/10, 14cc,20. — Trouvé : Cl 0/0, 15,77. — Calculé pour $C^{20}H^{42}O^4N^2 2HCl$: Cl 0/0, 15,86.

La substance est anesthésique sur la langue. Elle a été essayée sous le n° 658.

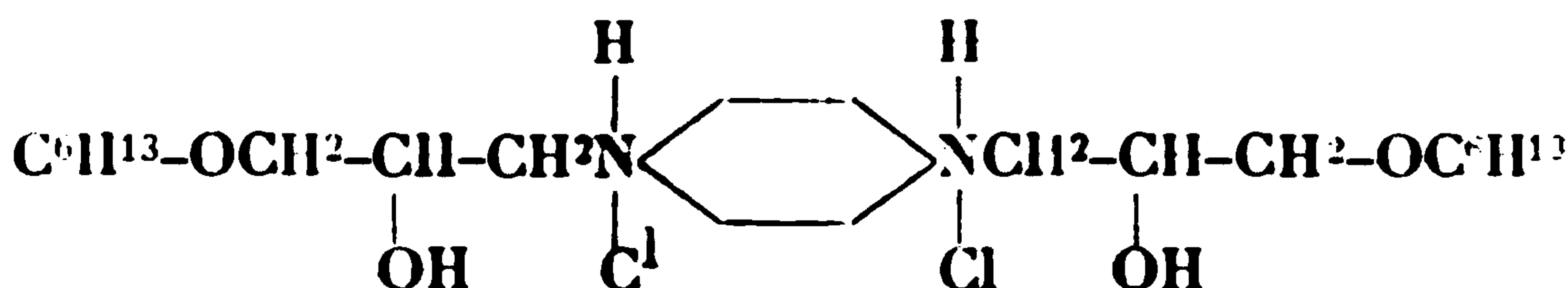
Base libre. — Libérée du dichlorhydrate comme les précédentes. Cristaux blancs jaunâtres. P. F. 40-42°.

Titré comme la base correspondante du dérivé isoamyle.

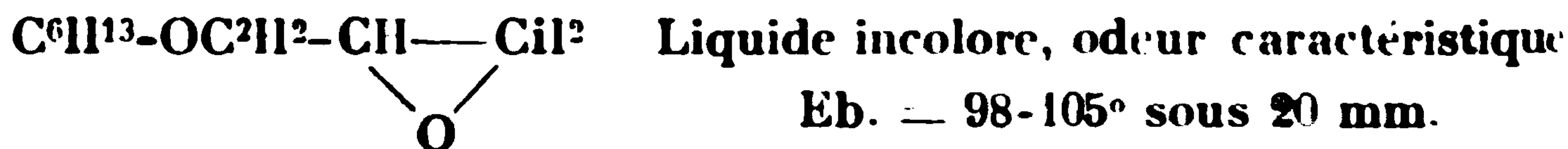
		cc	
Subst., 1gr,0230 au tournesol (monochlorhydrate).	Vire à	2,78	nHCl
Calculé pour $C^{20}H^{42}O^2N^2$	—	2,73	—
Au rouge Congo (dichlorhydrate).	—	5,41	—
Calculé.	—	5,47	—

Picrate. — Cristallisé dans l'eau, plaquettes jaunes, P. F. 186°, décomposition.

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(hexyl-oxy-méthyl-méthyl-carbinol.



La fraction de l'hexyloxychloropropanol bouillant entre 140-160°/18 mm. est transformée en oxyde d'éthylène comme les précédentes :



Liquide incolore, odeur caractéristique
Eb. = 98-105° sous 20 mm.

Le dérivé pipérazinique est préparé par chauffage du mélange d'oxyde d'éthylène et d'hydrate de pipérazine à 150-160°. Comme nous avons ici chauffé à une température plus élevée et comme notre oxyde d'éthylène était moins pur le rendement n'a pas été aussi bon que dans les cas précédents. Le dichlorhydrate obtenu

était également moins pur. Pour le purifier nous avons libéré la base et l'avons extraite avec l'éther. Au cours de l'agitation avec l'éther il s'est séparé une substance cristalline.

La solution éthérée est additionnée avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 jusqu'à légère acidité au rouge Congo puis la couche acqueuse est séparée et évaporée à sec.

Le dichlorhydrate ainsi obtenu est traité avec une grande quantité d'acétone qui le précipite à l'état cristallin. Recristallisé plusieurs fois dans l'alcool absolu il forme des plaquettes incolores qui commencent à se décomposer vers 220° et fondent complètement vers 233° (mousse).

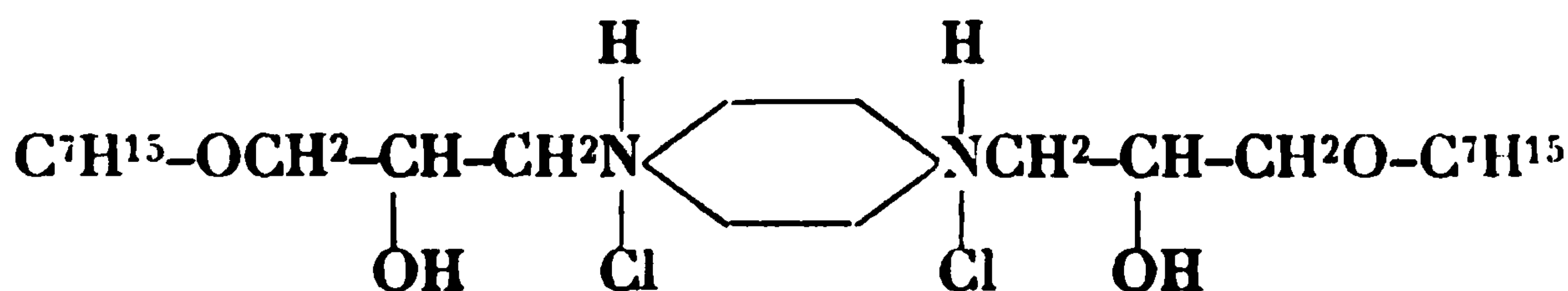
Dosage du chlore. — Subst., 0gr,2396; $AgNO^3 n/10$ 10cc,10. — Trouvé : Cl 0/0, 14,95. — Calculé pour $C^{22}H^{46}O^4N^2 2NCl$: Cl 0/0, 14.92.

Le produit est anesthésique sur la langue. Il a été essayé sous le n° 659.

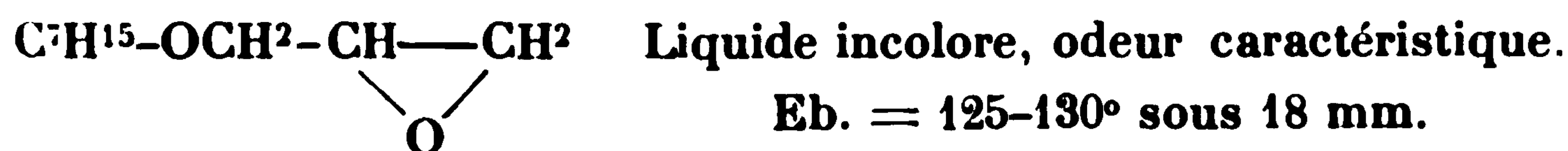
La base libre n'est obtenue qu'à l'état huileux.

Picrate. — Cristallisé dans l'eau, prismes longs jaunes, P. F. 181-182° (décomposition).

Dichlorhydrate de pipérazine-bis-(heptyl-oxy-méthyl-méthyl-carbinol).



La fraction d'heptyloxychloropropanol bouillant entre 140-150°/18 mm. est transformée en oxyde d'éthylène :



La préparation du composé pipérazinique est effectuée comme dans les cas précédents. Ce dichlorhydrate cristallisé plusieurs fois dans l'alcool absolu se présente sous la forme de plaquettes incolores. Chauffées en tube effilé elles commencent à se décomposer vers 215° et fondent totalement vers 238°

Dosage du chlore. — Subst., 0gr,2035 $AgNO^3 n/10$, 8cc,10. — Trouvé : Cl 0/0, 14,11. — Calculé pour $C^{24}H^{50}O^4N^2 2HCl$: Cl 0/0, 14,09.

La substance est très anesthésique sur la langue. Elle a été essayée sous le n° 660.

La base libre n'est obtenue qu'à l'état huileux.

Picrate. — Cristallisé dans l'eau, aiguilles jaunes. P. F. 180-181°, décomposition.

Les essais physiologiques des substances précédemment décrites sont entrepris par M. Daniel Bovet dans ce laboratoire.

Des essais poursuivis jusqu'à présent on peut déjà conclure que la valeur anesthésique augmente avec le poids moléculaire.

Dans la première série, par exemple, cette valeur anesthésique. par rapport à la cocaïne, varie de la façon suivante, en commençant avec le dérivé propylique :

0,05 — 0,79 — iso. 0,08 — 1,60 — 10,0 — 9,1

Pour l'autre série les chiffres correspondants sont les suivants :

0,0 — 0,45 — iso. 0,05 — 1,74 — 8,3 — 22,5

Presque toutes les substances essayées sont irritantes pour les muqueuses et principalement pour la cornée.

Les résultats plus détaillés seront publiés plus tard.

(Institut Pasteur. Laboratoire de Chimie thérapeutique.

ERRATUM

T. **47**, p. 787, ligne 20.

Au lieu de : *Sud-Ouest*,

Lire : *Sud-Est*.

I. LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

Conférence faite devant la Société chimique de France le 24 mai 1929.

Par F. CROZE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

1° En 1922, MM. Bauer et Lepape ont publié d'excellents exposés des conceptions auxquelles on était arrivé alors au sujet de la structure des atomes. Dans ce qu'elles avaient d'essentiel, ces conceptions sont encore celles qu'on admet aujourd'hui. Suivant l'idée, émise par Perrin dès 1901, précisée par Rutherford, en 1911, après ses célèbres expériences sur la diffusion des rayons α, on considère toujours qu'un atome est constitué par un noyau d'électricité positive, de masse sensiblement égale à la masse de l'atome, et par des électrons négatifs en nombre suffisant pour compenser la charge électrique du noyau. On admet toujours que le nombre de ces électrons dans les atomes de chaque élément chimique correspond au numéro d'ordre N de cet élément dans le tableau périodique. Dans ce tableau, qui est reproduit ci-contre, les éléments sont distribués en 7 périodes, dont 6 périodes complètes terminées chacune par un gaz rare et comprenant respectivement 2, 8, 8, 18, 18 et 32 éléments; ils sont répartis d'autre part en 9 groupes, formés chacun des éléments qui se correspondent dans les différentes périodes du tableau et ont des propriétés chimiques analogues. On considère toujours que ces propriétés sont déterminées principalement, non par la structure interne ni même par la masse du noyau des atomes, mais par sa charge électrique, laquelle détermine le nombre des électrons groupés autour de lui. On rattache toujours leur périodicité à une périodicité de même genre dans la distribution de ces électrons. Mais, dans la détermination de ces distributions d'électrons et dans l'évaluation de leur stabilité, des progrès essentiels ont été accomplis au cours des dernières années.

Dès l'introduction de la conception de l'atome nucléaire, on avait reconnu qu'un tel atome ne peut être considéré comme un édifice stable si l'on s'en tient aux lois de la mécanique et de l'électrody-

Groupe / Période	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
1	1 H								2 He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F		10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl		18 A
4	19 K 29 Cu	20 Ca 30 Zn	21 Sc 31 Ga	22 Ti 32 Ge	23 V 33 As	24 Cr 34 Se	25 Mn 35 Br	26 27 28 Fe Co Ni	36 Kr
5	37 Rb 47 Ag	38 Sr 48 Cd	39 Y 49 In	40 Zr 50 Sn	41 Nb 51 Sb	42 Mo 52 Te	43 Ma 53 I	44 45 46 Ra Rh Pd	54 X
6	55 Cs 79 Au	56 Ba 80 Hg	57 La ↓ 58 59 60 61 62 63 64 Ce Pr Nd Il Sm Eu Gd ← 65 66 67 68 69 70 Tb Ds Ho Er Tu Yb ← 71 Lu 81 Tl	72 Ct 82 Pb	73 Ta 83 Bi	74 W 84 Po	75 Re 85 —	76 77 78 Os Ir Pt	86 Em
7	87 —	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 Ur			

namiqne classique. Si, en effet, on admet qne les électrons de l'atome sont soumis seulement à l'attraction du noyau et à leurs répulsions mutuelles, on ne peut les supposer immobiles sans être obligé de conclure qu'ils doivent se précipiter sur le noyau. A moins de faire intervenir des forces de nature inconnue, il faut donc admettre que ces électrons sont en mouvement, qu'ils gravitent autour du noyau comme les planètes autour du soleil. Mais alors, on s'explique difficilement que, malgré les chocs innombrables qu'ils subissent, les atomes d'un gaz gardent des propriétés définies, indépendantes de leur histoire antérieure. Les lois de l'électrodynamique classique conduisent d'ailleurs à conclure que des électrons gravitant autour du noyau d'un atome doivent rayonner de l'énergie d'une façon continue et, comme leurs orbites doivent avoir des dimensions d'autant plus petites que leur énergie est moindre, qu'ils doivent finir toujours par tomber sur le noyau.

Pour rendre concevable la stabilité de l'atome nucléaire de Rutherford, il fallait donc admettre que certaines conditions restrictives sont imposées aux variations de l'énergie des électrons qui gravitent autour de son noyau. C'est en effet ce que fit Bohr (1913). On savait que les spectres qui représentent le rayonnement des atomes sont constitués par des ensembles discontinus de radiations monochromatiques ou *raies spectrales* et que, pour chaque sorte d'atomes, on peut dresser un tableau de nombres ou *termes spectraux*, tels que la fréquence ν de toute raie émise par cette sorte d'atomes soit la différence de deux de ces termes : c'est *le principe de combinaison* de Ritz. S'inspirant des idées introduites par Planck (1900) et généralisées par Einstein (1905), Bohr posa que, si un atome émet une radiation de fréquence ν, il rayonne une quantité d'énergie $h\nu$, h étant une constante universelle, dite constante de Planck, égale à $6{,}55.10^{-27}$ erg. seconde. D'après cela, la fréquence ν de toute radiation émise par un atome devait être reliée aux valeurs W et W′ de l'énergie de l'atome avant et après l'émission par la formule :

$$\nu = \frac{W - W'}{h}$$

Il était naturel dès lors de considérer que les termes spectraux d'un atome représentent les valeurs de l'énergie W que cet atome peut avoir. C'est en effet ce que fit Bohr ; et, comme les termes spectraux d'un atome n'ont jamais qu'un ensemble discontinu de valeurs, il en conclut qu'un atome ne peut se trouver pendant un temps fini que dans un certain nombre d'états correspondant à un ensemble discontinu de valeurs de son énergie. Il posa alors que dans ces *états stationnaires*, auxquels il attribuait une stabilité mécaniquement inexplicable, les électrons de l'atome gravitent autour du noyau suivant les lois de la mécanique classique sans rayonner d'énergie, tout rayonnement, comme aussi toute absorption d'énergie, correspondant au passage de l'atome d'un état stationnaire à un autre.

L'introduction de ces postulats rendait effectivement concevable la stabilité de l'atome nucléaire de Rutherford. Elle ouvrait même une voie qui paraissait tout à fait propice pour la détermination

de la structure des atomes des divers éléments. Les niveaux d'énergie des états stationnaires d'un atome une fois déduits de l'analyse de son spectre, il semblait en effet qu'on n'eut plus qu'à appliquer les lois ordinaires de la mécanique pour déterminer les orbites que doivent décrire les électrons de cet atome dans chacun de ces états stationnaires, dans celui en particulier qui, ayant le niveau d'énergie le plus bas, doit être son *état normal*.

En fait, on est arrivé tout de suite à déterminer les orbites qu'il convient d'attribuer à l'électron unique de l'atome d'hydrogène pour retrouver avec une approximation déjà très grande les niveaux d'énergie déduits de l'analyse de son spectre. Quand on a abordé le problème de la structure des atomes qui ont plusieurs électrons, on est arrivé de même assez rapidement à assigner à ces atomes des configurations électroniques s'accordant convenablement avec les caractères généraux de leurs spectres. Mais dès qu'on a voulu retrouver *exactement* les niveaux d'énergie correspondant aux termes spectraux d'un atome, on s'est heurté à des difficultés telles qu'on a dû retoucher notablement les conceptions primitives de Bohr. Reconnaissant le caractère statistique des données fournies sur les atomes par l'analyse de leurs spectres et renonçant à chercher quelle est exactement la figure des atomes en chaque instant de leur existence, on s'est résigné alors à ne connaître que leur *figure moyenne statistique*. On est arrivé ainsi à une représentation de la structure des atomes qui s'est trouvée bien mieux adaptée à l'interprétation de l'ensemble des propriétés physiques et chimiques des éléments que les modèles primitifs de Bohr. Ceux-ci ne s'accordaient pas toujours avec le type de symétrie que les faits de la chimie obligeaient d'attribuer aux atomes, si bien que Lewis et Langmuir leur avaient préféré des *modèles statiques*, dans lesquels les divers électrons d'un atome occupent des positions à peu près fixes. Les progrès de la mécanique atomique ont permis de concilier les points de vue des chimistes et des physiciens spectroscopiques.

Ces progrès n'ont été accomplis d'ailleurs que sous le stimulant sans cesse renouvelé de l'expérience. C'est ce que nous montrerons dans ce qui suit. Nous exposerons dans une première partie comment on est arrivé à établir la structure de l'atome d'hydrogène. Nous indiquerons ensuite dans une seconde partie comment on est parvenu à préciser progressivement la structure électronique des atomes de l'ensemble du tableau périodique des éléments (1).

Première Partie.

L'atome d'hydrogène.

3° *L'atome d'hydrogène et l'ion hydrogénoïde de l'hélium.* — Comme il était naturel, l'atome d'hydrogène (N = 1) est le premier dont Bohr ait cherché à déterminer la structure. D'après Ruther-

(1) Malgré l'intérêt qui s'y attache, nous laisserons de côté tout ce qui concerne la structure des noyaux des atomes.

ford, cet atome devait être constitué par un noyau positif de charge électrique ε autour duquel gravite un électron de masse μ 1847 fois plus petite. Conformément à ses postulats fondamentaux, Bohr admit qu'il existe pour ce système des états stationnaires, dans lesquels l'électron gravite autour du noyau suivant les lois de la mécanique classique sans rayonner d'énergie; dans lesquels, par conséquent, il décrit des orbites elliptiques, dont un foyer coïncide très approximativement avec le noyau, dont le grand axe $2a$ est lié par la formule $2a = -\frac{\varepsilon^2}{W}$ à l'énergie W de l'atome comptée à partir de celle qui correspondrait à une orbite de grand axe infini (1). Il admit d'autre part que si l'atome émet une radiation de fréquence ν, c'est que son électron passe d'une orbite d'énergie W sur une orbite d'énergie moindre W' telle que $W - W' = h\nu$. Or, on savait que le spectre de l'hydrogène est formé de séries de raies (*fig.* 1) dont l'ensemble est représenté par

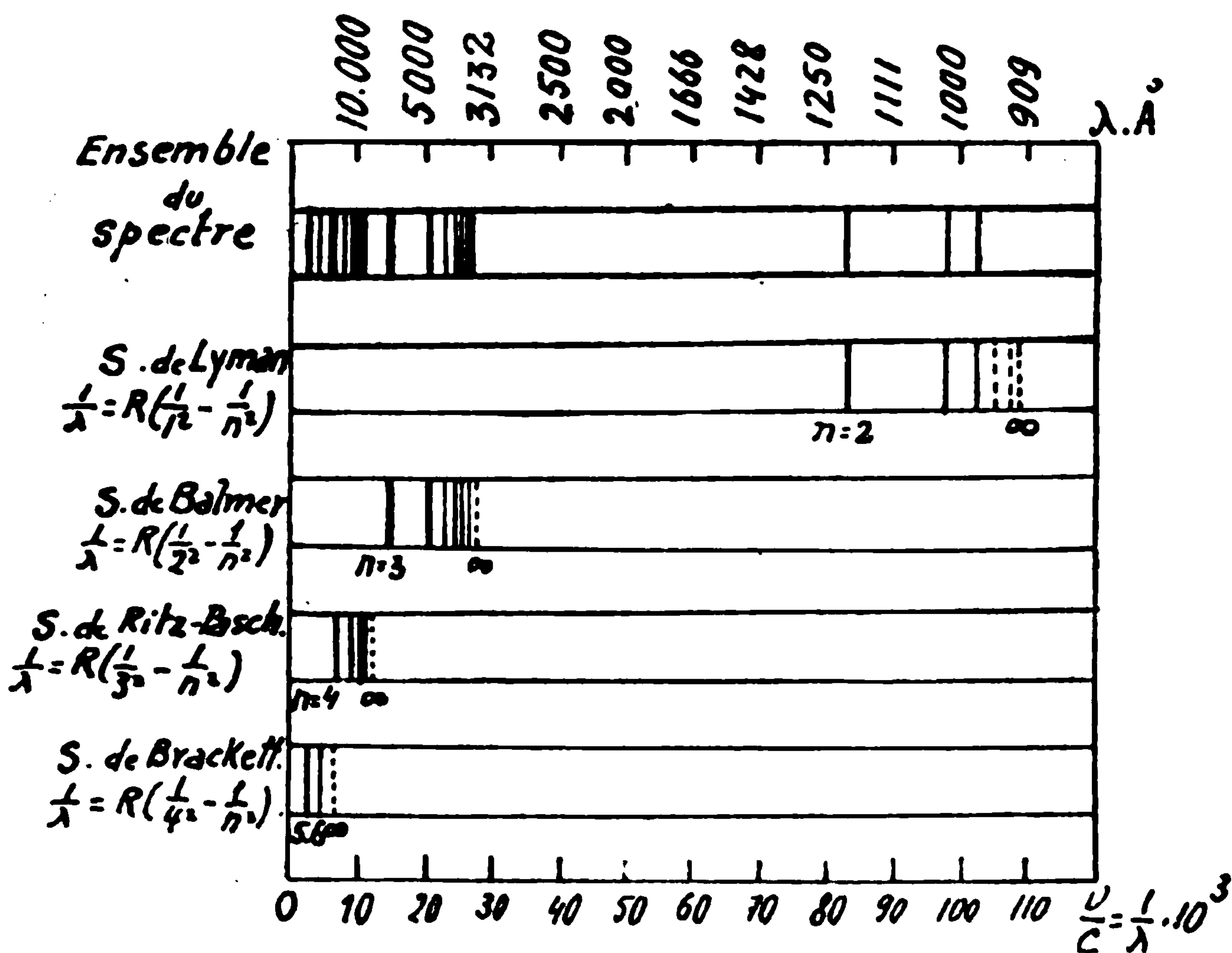


Fig. 1 — Les séries de raies de l'hydrogène.

(1) Si en particulier l'orbite décrite est un cercle de rayon a, on voit immédiatement que l'énergie cinétique $\frac{1}{2}\mu v^2$ de l'électron est $\frac{e^2}{2a}$, la force centrifuge qui équilibre l'attraction $\frac{\varepsilon^2}{a^2}$ du noyau étant $\frac{\mu v^2}{a}$. Comme l'énergie potentielle du système est $-\frac{\varepsilon^2}{a}$, l'énergie totale est donc bien $-\frac{\varepsilon^2}{2a}$.

une formule unique, la formule de Balmer (1) :

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = n' + 1,\ n' + 2,\ \ldots$$

ν étant la fréquence de chaque raie, n' un nombre entier caractéristique de chaque série, c la vitesse de la lumière dans le vide et R une constante, dite constante de Rydberg, égale à 109678 cm.$^{-1}$. Bohr en conclut que les états stationnaires de l'atome d'hydrogène sont ceux dont les niveaux d'énergie sont $W = -\frac{Rch}{n^2}$ et dans lesquels son électron décrit des orbites de grands axes $2a = \frac{\varepsilon^2}{Rch} n^2$, $(n = 1, 2, 3, 4\ldots)$. L'état normal de l'atome devait être dès lors celui où son électron décrit l'orbite de rang $n = 1$, de grand axe $2a = \frac{\varepsilon^2}{Rch} = 1{,}16.10^{-8}$ cm., qui correspond au plus bas $W_1 = -\frac{Rch}{1^2} = 2{,}15.10^{-11}$ erg. des niveaux d'énergie précités. Quant à l'émission des différentes raies du spectre, elle représentait précisément les divers processus suivant lesquels les électrons d'un ensemble atomes peuvent revenir sur leur orbite normale quant ils en ont été expulsés. C'est ce qu'indique la figure 2, où pour simplifier les orbites $n = 1, 2, 3, 4, 5\ldots$ sont représentés par des cercles.

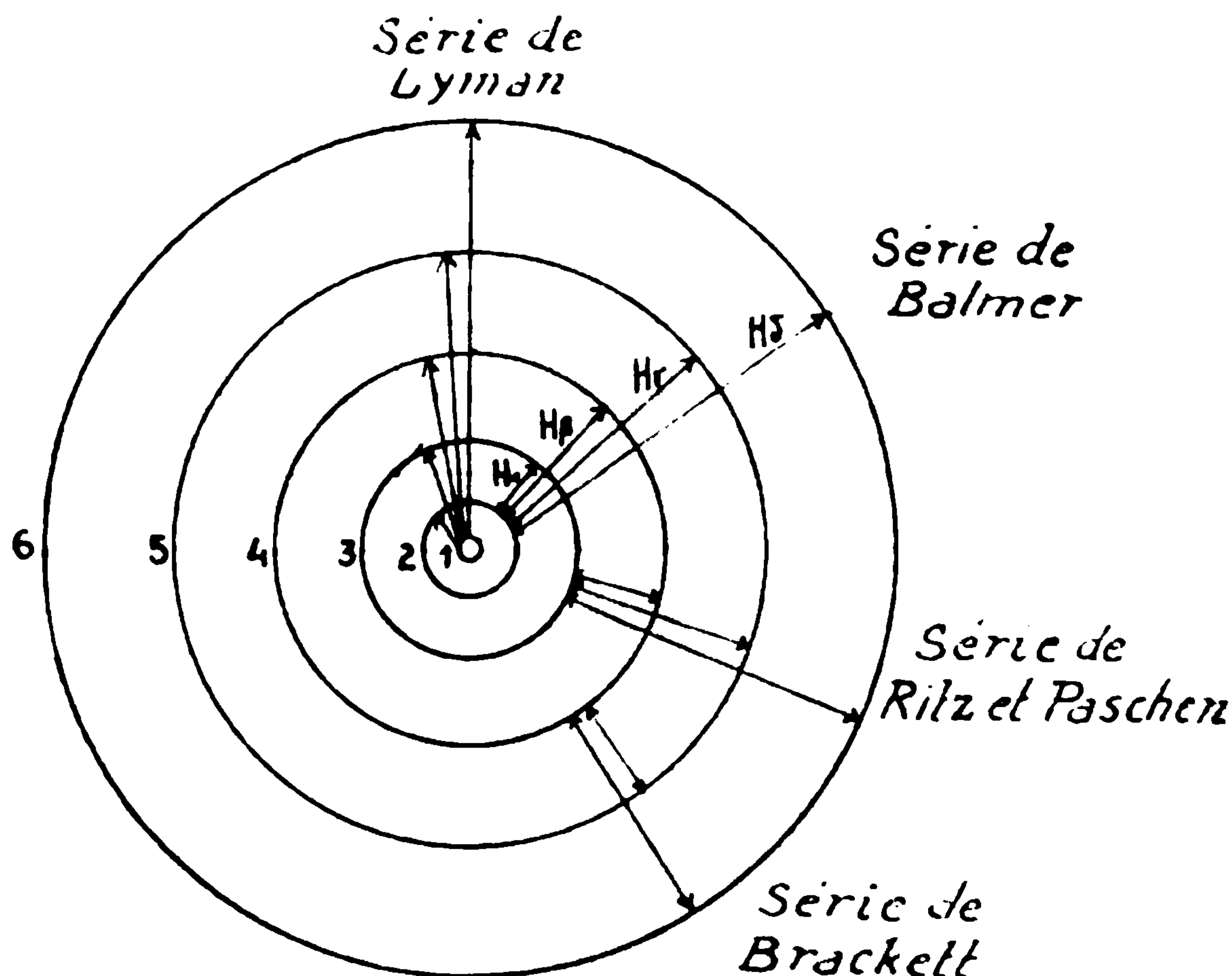


Fig. 2. — Les premières orbites stationnaires de l'atome d'hydrogène.

(1) Dans la figure, où les raies sont représentées, non par leurs fréquences $\nu = \frac{c}{\lambda}$, mais par les inverses $\frac{1}{\lambda}$ de leurs longueurs d'onde, les formules des séries sont données sous la forme $\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ $(n = 1, 2, 3, 4)$.

Ces conclusions s'accordaient aussi bien qu'on pouvait le désirer avec les connaissances déjà acquises sur les dimensions de l'atome d'hydrogène et sur la grandeur de l'énergie nécessaire pour *ioniser* cet atome en expulsant son électron en dehors de la sphère d'attractions du noyau. Elles devaient trouver bientôt des vérifications encore plus précises. Elles conduisaient à considérer que, dans son état normal, l'atome d'hydrogène peut *absorber* seulement les radiations de la série $\nu = Rc\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ dont un quantum $h\nu$ représente l'énergie nécessaire pour porter son électron de l'orbite $n = 1$ sur une orbite de rang n plus élevé. C'est eu effet ce qu'on a trouvé par l'expérience. En bombardant des atomes d'hydrogène avec des électrons lancés sous un potentiel V variable à volonté, on a d'ailleurs pu constater directement que pour les amener à émettre les raies de fréquences $\nu = Rc\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, il faut leur communiquer une énergie εV égale précisément à celle qui est nécessaire pour porter leur électron sur l'orbite de rang n (fig. 3). C'est

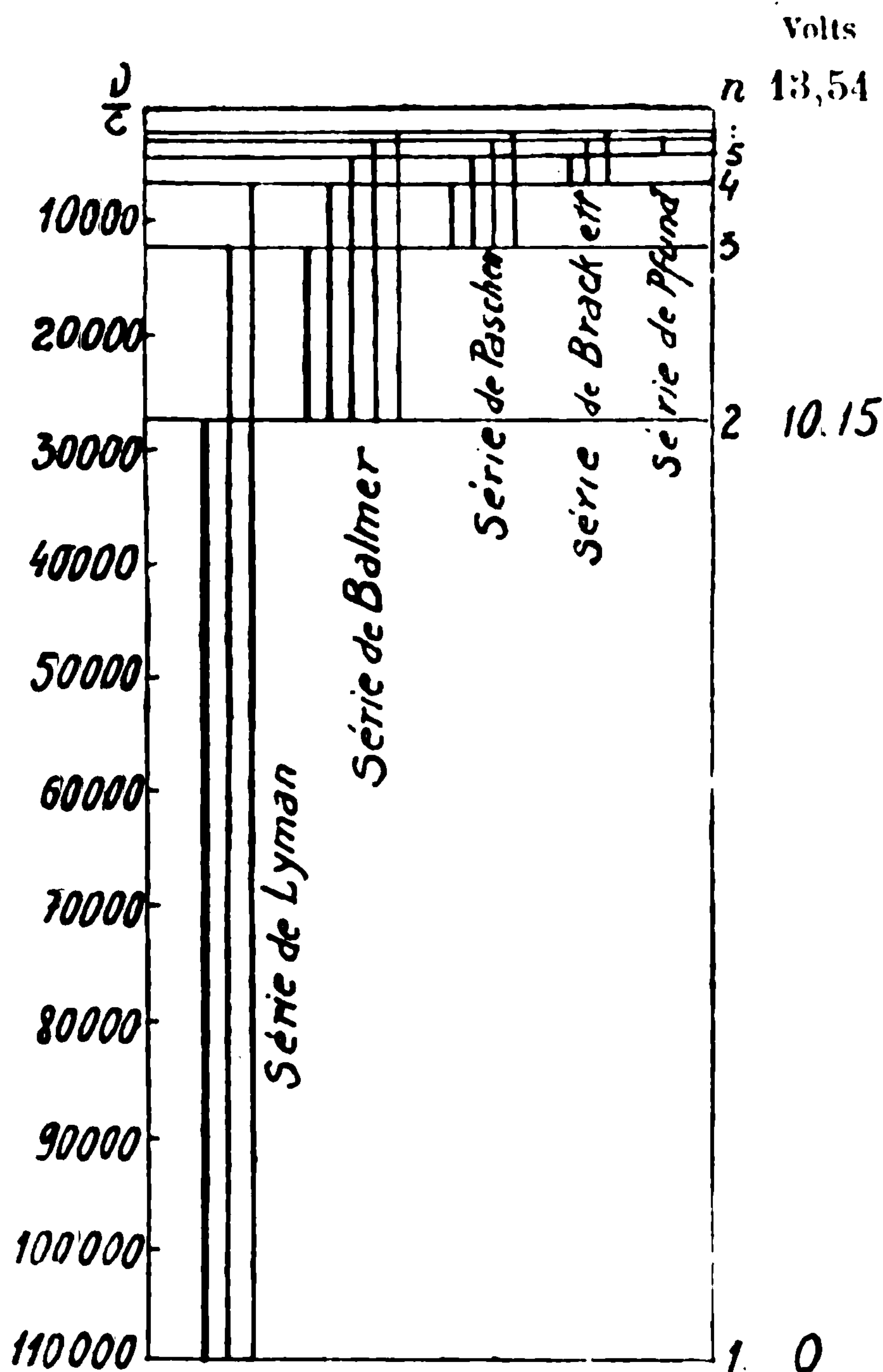


Fig. 3. — Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

ainsi que pour *ioniser* l'atome il faut un potentiel V égal à 13,54 volts qui représente exactement l'énergie nécessaire pour porter l'électron

de l'orbite $n = 1$ à l'orbite $n = \infty$. Il n'y avait donc pas lieu de douter que les *termes* du spectre de l'hydrogène ne correspondent bien aux niveaux d'énergie des états dans lesquels peut se trouver l'atome d'hydrogène. Mais Bohr ne s'en était pas tenu à une détermination purement empirique de ces niveaux d'énergie $W = -\frac{Rch}{n^2}$. Partant du fait que, dans le domaine des très petites fréquences, les lois du rayonnement du corps noir peuvent se déduire aussi bien des principes de l'électrodynamique classique que de la théorie du rayonnement par quanta, il s'était demandé si la valeur donnée par l'expérience pour la constante R de Rydberg ne serait pas précisément telle que, dans le domaine des très petites fréquences, le rayonnement de l'atome d'hydrogène soit conforme aux lois de l'électrodynamique classique. D'après ces lois, un électron décrivant une orbite *elliptique* autour du noyau qui l'attire doit émettre une série de radiations de fréquences égales à celles des vibrations simples, rectilignes ou circulaires, en lesquelles son mouvement peut être décomposé suivant les règles de l'analyse harmonique de Fourier. Un électron décrivant une orbite de grand axe $2a = \frac{\varepsilon^2}{Rch} n'^2$, auquel il correspond une fréquence de révolution $\omega_n = \frac{2Rc}{n'^3}\sqrt{R.\frac{ch^3}{2\pi^2\varepsilon^4\mu}}$ (1), doit donc émettre une série de radiations de fréquencce ω_n, $2\omega_n$, $3\omega_n$ ..... Cette série de radiations ne correspond pas en général à la série des raies $\nu = Rc\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ qui sont émises par des électrons passant de différentes orbites $n = n' + 1$, $n' + 2$ ..., sur des orbites de même rang n'. Mais si les fréquences ν de ces raies sont très petites, ce qui a lieu quand n' est très grand par rapport aux différences $n - n'$, elles peuvent s'exprimer très approximativement par la formule $\nu = \frac{2Rc}{n'^3}(n - n')$, $(n - n' = 1, 2, 3, \ldots)$. Pour qu'elles soient égales respectivement aux fréquences ω_n, $2\omega_n$, $3\omega_n$, ... rayonnées, d'après la théorie classique, par l'électron décrivant l'orbite n', il suffit alors que la fréquence $\omega_n = \frac{2Rc}{n'^3}\sqrt{R.\frac{ch^3}{2\pi^2\varepsilon^4\mu}}$ se réduise à $\omega_n = \frac{2Rc}{n'^3}$ et que, par conséquent, la constante de Rydberg ait la valeur :

$$R = \frac{2\pi^2\varepsilon^4\mu}{ch^3} = 1.097.10^5$$

(1) Si en particulier l'orbite est un cercle de rayon a, on voit immédiatement que la fréquence ω_n étant $\frac{v}{2\pi a}$ et la force vive de l'électron $\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{\varepsilon^2}{2a}$, on a $\omega_n = \frac{2Rc}{n'^3}\sqrt{R.\frac{ch^3}{2\pi^2\varepsilon^4\mu}}$. Mais alors le mouvement de l'électron n'a pas de composante de fréquence autre que ω_n, de sorte qu'il doit émettre seulement la radiation de cette fréquence-là.

C'était, à 0,25 0/0 près, la valeur donnée par l'expérience. Bohr en conclut d'une part que les niveaux d'énergie $W = -\frac{Rch}{n^2}$ des états stationnaires de l'atome d'hydrogène sont tels que la quantité $-\frac{2W}{\omega}$ soit égale à nh. Comme cette quantité représente *l'action* totale $I = \int \mu v^2 dt$ du mouvement de l'électron pendant la durée d'une révolution, cela revenait à dire que les orbites stationnaires de l'atome d'hydrogène sont définies par la *condition de quanta*.

$$I = nh \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Il en conclut, d'autre part que dans le domaine des très petites fréquences, le rayonnement émis par les atomes d'hydrogène est le même que s'il se faisait suivant les lois de l'électrodynamique classique. Il y avait lieu de considérer dès lors que pour émettre la quantité d'énergie $h\nu = Rch\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{(n'+1)^2}\right)$, en passant d'un état stationnaire $n = n' + 1$ à un état stationnaire n' de rang très élevé, l'atome d'hydrogène doit mettre un temps τ du même ordre de grandeur que si son électron, décrivant une orbite circulaire de rayon $a_{n'} = \frac{\varepsilon^2}{Rch} \cdot n'^2$, émettait la même radiation ν en rayonnant sui-suivant les lois de l'électrodynamique classique. Comme alors, il devrait émettre une quantité d'énergie $\frac{2}{3}\frac{\varepsilon^2\gamma^2}{c^3}.\tau$, γ étant son accélération $\frac{\varepsilon^2}{\mu a^2_{n'}}$, on trouve pour le temps τ une valeur de l'ordre de 10^{-8} seconde. On en a conclu que la *durée moyenne du séjour* de l'électron sur une orbite n autre que l'orbite normale $n = 1$ est de cet ordre de grandeur, conclusion qui s'est trouvée d'accord avec les mesures de Wien sur la durée de la luminosité des atomes d'hydrogène excités dans un tube à rayons canaux. Et comme pour déranger un atome d'hydrogène de son état normal, il faut lui fournir au moins l'énergie $h\nu = Rch\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = 1{,}6.10^{-11}$ erg. qui est nécessaire pour porter son électron de l'orbite normale $n = 1$ à l'orbite de rang immédiatement supérieur $n = 2$, énergie qui peut être fournie par des électrons lancés sous un potentiel de 10, 15 volts et représente 233 calories-kg par atome-gramme (1), on a été amené à considérer que, s'il n'est pas soumis à des actions excitatrices intenses, permanentes ou sans cesse renouvelées, l'atome

(1) L'énergie εV d'un électron lance sous *un potentiel de* 1 *volt* $= \frac{1}{300}$ unité c.g.s. est $\frac{\varepsilon}{300} = 1{,}29.10^{-12}$ erg.; elle représente un quantum $h\nu$ de la fréquence $\nu = 8110.\ c$. Comme un atome-gramme comprend $N = 6{,}06.10^{23}$ atomes et qu'une calorie-kg vaut $4{,}18.10^{10}$ ergs., cette énergie correspond à $\frac{1{,}59.10^{-12}}{4{,}18.10^{10}} \cdot 6{,}06.10^{23} = 23$ calorie-kg par atome-gramme.

d'hydrogène se trouve dans l'état où son électron décrit autour du noyau une orbite de grand axe $2a_1 = 1{,}16.10^{-8}$ cm. Sur cette orbite, cet électron effectue alors à la vitesse $v_1 = \frac{2\pi\varepsilon^2}{h} = 7{,}29 \cdot 10^{-3}\, c$, qui vaut à peu près 2200 km. par seconde, $\omega_1 = 6{,}2.10^{15}$, c.-à-d. environ 6 millions de milliards de révolutions par seconde.

4°. — Quelque satisfaisantes que paraissent ces considérations, on pouvait leur objecter néanmoins qu'elles ne permettaient pas d'expliquer l'émission par l'atome d'hydrogène de certaines raies qu'on avait trouvées dans les spectres de quelques étoiles. Ces raies, que Fowler avait obtenues ensuite en soumettant un mélange d'hydrogène et d'hélium à l'excitation énergique d'étincelles de potentiels explosifs élevés, étaient en effet attribuées communément à l'hydrogène. Bohr résolut la difficulté en montrant que ces raies doivent être émises par l'atome d'hélium ($N = 2$) quand il est maintenu dans un état d'ionisation tel qu'il n'ait plus qu'un seul des deux électrons que, d'après Rutherford, il doit posséder normalement. Une généralisation immédiate des résultats obtenus dans le cas de l'atome d'hydrogène ($N = 1$) conduisait en effet à poser que les orbites stationnaires d'un électron gravitant autour d'un noyau de charge $N\varepsilon$ doivent avoir des grands axes $2a_n = \frac{\varepsilon^2}{Rch} \cdot \frac{n^2}{N}$ et correspondre à des niveaux d'énergie $W = -\frac{Rch}{n^2} . N^2$. Bohr en conclut que les raies émises par l'ion hydrogénoïde de l'hélium ($N = 2$) doivent être représentées par la formule :

$$\nu = 2^2 , Rc\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = n' + 1,\ n' + 2,\ \ldots$$

Il montra que cette formule représentait effectivement les raies à interpréter.

Il se trouvait cependant qu'elle les représentait avec une approximation notablement moins grande que celle que donne la formule de Balmer pour les raies ordinaires de l'hydrogène. Mais Bohr donna immédiatement l'explication de ce fait. Dans sa théorie primitive de l'atome d'hydrogène, il avait conduit les calculs comme si la masse M du noyau de l'atome était infiniment grande par rapport à la masse μ de l'électron, comme si par conséquent le noyau restait absolument fixe au foyer de l'ellipse décrite par l'électron. En fait, noyau et électron doivent tourner tous deux autour de leur centre de gravité commun. Tout se passe alors comme si, le noyau étant fixe, la masse μ de l'électron était remplacée par la masse résultante $\frac{\mu}{1 + \frac{\mu}{M}}$, laquelle doit remplacer dès lors la masse μ dans l'expression $R = \frac{2\pi^2\varepsilon^4\mu}{ch^3}$ de la constante de Rydberg. Partant de là, Bohr posa que l'on obtiendrait une représentation tout à fait exacte des raies de l'hélium ionisé He^+ en

donnant à la constante de Rydberg, au lieu de la valeur 109678, qui correspond à la masse du noyau de l'atome d'hydrogène, la valeur 109722, qui correspond à la masse 4 fois plus grande du noyau de l'atome d'hélium. L'expérience confirma de la façon la plus complète cette prévision théorique. On trouva d'ailleurs qu'il était possible de faire émettre par de l'hélium pur, non seulement les séries de raies obtenues par Fowler et correspondant aux valeurs $n' = 4$ et $n' = 3$ du nombre entier n' figurant dans la formule de Bohr, mais encore les séries correspondant à $n' = 2$ et à $n' = 1$. Ce qui montrait que, conformément aux prévisions de la théorie, l'état de moindre énergie de l'ion hydrogénoïde He^+, aussi bien que de l'atome d'hydrogène, est celui où son électron décrit l'orbite $n = 1$.

5. *Le principe de correspondance.* — Après ces brillants succès de la théorie de Bohr, on pouvait tenir pour connus les *grands axes* des orbites stationnaires elliptiques que l'électron de l'atome d'hydrogène ou d'un ion hydrogénoïde peut décrire autour de son noyau.

Il restait à déterminer les *excentricités* que peuvent avoir ces ellipses. Pour y arriver, Sommerfeld (1918) et Bohr (1918) cherchèrent les conditions auxquelles doivent satisfaire les orbites stationnaires de l'électron quand son mouvement n'est pas un mouvement périodique simple; ils cherchèrent d'autre part les conditions dans lesquelles cet électron peut passer alors de l'une de ces orbites stationnaires à une autre. Sommerfeld avait déjà obtenu les premières de ces conditions, quand Bohr montra qu'on pouvait les obtenir toutes en utilisant ce qu'il appela le *Principe de correspondance*. Il lui suffit de poser que les orbites stationnaires d'un électron et les passages de cet électron de l'une à l'autre de ces orbites doivent satisfaire à des conditions telles que, dans le domaine des très petites fréquences, le rayonnement de l'électron soit conforme aux lois de l'électrodynamique classique.

Il fit remarquer tout d'abord que, si le mouvement de l'électron est la résultante de plusieurs mouvements périodiques indépendants correspondant à s fréquences fondamentales différentes ω_1, $\omega_2, \ldots, \omega_s$, les fréquences ν_c des radiations que cet électron peut émettre, s'expriment en fonction des fréquences des composantes harmoniques de son mouvement au moyen d'expressions de la forme :

$$\nu_c = \tau_1\omega_1 + \tau_2\omega_2 + \ldots + \tau_s\omega_s$$

$\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_s$, étant des nombres entiers positifs, négatifs ou nuls. C'est du moins ce qu'enseigne l'électrodynamique classique. Il fit remarquer d'autre part que l'énergie W de l'électron peut s'exprimer au moyen de *variables d'action* $I_1, I_2, \ldots, I_s$, analogues à l'action I relative au mouvement elliptique simple et telles que l'on ait :

$$\omega_1 = \frac{\partial W}{\partial I_1}, \ \omega_2 = \frac{\partial W}{\partial I_2}, \ \ldots, \ \omega_s = \frac{\partial W}{\partial I_s}$$

D'après cela, toute petite variation ΔW de l'énergie W peut s'ex-

primer en fonction des variations $\Delta I_1, \Delta I_2, \ldots, \Delta I_s$ de ces variables d'action par la formule :

$$\Delta W = \Delta I_1 . \omega_1 + \Delta I_2 . \omega_2 + \ldots + \Delta I_s . \omega_s$$

Conformément à son principe de correspondance, Bohr posa alors que chaque état stationnaire du système doit satisfaire aux conditions de quanta :

$$I_1 = n_1 h \qquad I_2 = n_2 h \qquad \ldots \qquad I_s = n_s h$$

les *nombres quantiques* $n_1, n_2, \ldots, n_s$ étant assujettis à ne subir que des variations exprimées par des nombres entiers. S'il en est ainsi en effet, il est clair que, pour les très grandes valeurs des nombres quantiqnes $n_1, n_2, \ldots, n_s$ et $n'_1, n'_2, \ldots, n'_s$, la fréquence

$$\nu_q = \frac{\Delta W}{h} = \frac{W(n_1, n_2, \ldots, n_1) - W'(n'_1, n'_2, \ldots, n'_s)}{h}$$

de la radiation émise dans le passage de l'état stationnaire W à l'état stationnaire W' doit se confondre avec celle des fréquences ν_c données par la théorie classique pour laquelle

$$\tau_1 = n_1 - n'_1, \qquad \tau_2 = n_2 - n'_2, \qquad \ldots \qquad \tau_s = n_s - n'_s$$

Pour achever de définir les états stationnaires du système, il suffisait dès lors de déterminer la plus petite et la plus grande des valeurs qu'on peut donner à chacun des nombres quantiqnes n_1, $n_2, \ldots, n_s$ sans attribuer au système un état de mouvement mécaniquement impossible, ou devenant tel par l'effet d'une modification réversible très lente des forces agissant sur l'électron. Les variables d'action I sont en effet des *invariants adiabatiques*, c.-à-d. des grandeurs qui ne changent pas, et qui, par conséquent, doivent rester caractérisées par les mêmes valeurs des nombres quantiques, au cours d'une telle modification.

Il ne restait plus qu'à préciser dans quelles conditions un atome peut passer de l'état stationnaire caractérisé par un certain système de valeurs $n_1, n_2, \ldots, n_s$ des nombres quantiques à un état caractérisé par d'autres valeurs $n'_1, n'_2, \ldots, n'_s$ de ces mêmes nombres quantiques, en émettant un quantum $h\nu$ correspondant à la différence Δ W des énergies de ces deux états. Guidé encore par le Principe de Correspondance, Bohr posa qu'un tel passage n'est possible que si le mouvement de l'électron contient une composante de fréquence

$$\nu_c = (n_1 - n'_1)\,\omega_1 + (n_2 - n'_2)\,\omega_2 + \ldots + (n_s - n'_s)\,\omega_s$$

et d'amplitude différente de zéro. Il ajouta que si l'amplitude correspondant à une telle fréquence n'est différente de zéro que pour des composantes de directions déterminées, la radiation émise dans le passage de l'électron de l'un à l'autre des états stationnaires considérés doit être *polarisée* conformément aux règles de l'électrodynamique classique.

6° *Les excentricités des orbites électroniques.* — L'application de ces règles montra tout de suite que, si l'on tient compte de la variation que doit subir la masse de l'électron en raison de vitesse considérable dont il est animé, on doit attribuer à chacune de ses orbites stationnaires, non seulement un grand axe $2a$, mais encore un petit axe $2b$ déterminé. Si en effet la masse de l'électron n'a pas la masse μ_0 qui lui revient au repos, mais une masse μ variant avec sa vitesse v suivant la formule $\mu = \frac{\mu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$, l'énergie de l'atome n'est pas représentée tout à fait exactement par l'expression simple $W_0 = -\frac{N\varepsilon^2}{2a}$; sa valeur dépend aussi du petit axe de l'orbite décrite. A la vérité, l'énergie potentielle de l'électron est toujours $-\frac{N\varepsilon^2}{r}$ quand il est à la distance r d'un noyau de charge $N\varepsilon$. Mais son énergie cinétique n'est plus $\frac{1}{2}\mu_0 v^2$, de sorte que son énergie totale n'est pas $W_0 = \frac{1}{2}\mu_0 v^2 - \frac{N\varepsilon^2}{r}$. D'après la théorie de la relativité, son énergie cinétique est $\mu_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1\right)$, soit très approximativement $\frac{1}{2}\mu_0 v^2 - \frac{(\mu v)^4}{8\mu_0^3 c^2}$. Comme la quantité $\frac{(\mu v)^4}{8\mu_0^3 c^2}$ est égale très approximativemen à $\frac{1}{2\mu_0 c^2}\left(W_0 + \frac{N\varepsilon^2}{r}\right)^2$, soit'à $\frac{1}{2\mu_0 c^2}\left(W_0^2 + 2W_0 \cdot \frac{N\varepsilon^2}{r} + \frac{N^2\varepsilon^4}{r^2}\right)$; comme d'autre part, les valeurs moyennes de $\frac{1}{r}$ et de $\frac{1}{r^2}$ pendant une révolution de l'électron autour du noyau sont respectivement $\frac{1}{a}$ et $\frac{1}{ab}$, la valeur moyenne de l'énergie totale de l'électron est :

$$W = W_0 \left[1 - \frac{2W_0}{\mu_0 c^2}\left(\frac{a}{b} - \frac{3}{4}\right)\right]$$

L'ellipse décrite par l'électron ne garde d'ailleurs pas une orientation fixe : elle tourne dans son plan avec une vitesse uniforme dans le sens même de la révolution de l'électron (*fig.* 4), et la fréquence ω_k de cette rotation, beaucoup plus petite que la fréquence ω de la révolution, lui est liée par la formule $\frac{\omega}{\omega_k} = -\frac{W_0}{\mu_0 c^2} \cdot \frac{a^2}{b^2}$ (1).

(1) Si par exemple, l'électron décrit une orbite circulaire de rayon $a = \frac{\varepsilon^2}{Rch}$, orbite normale de l'atome d'hydrogène, on trouve que le rapport $\frac{\omega k}{\omega}$ est $\frac{1}{2}\left(\frac{2\pi\varepsilon^2}{ch}\right)^2$, soit environ $\frac{1}{40.000}$.

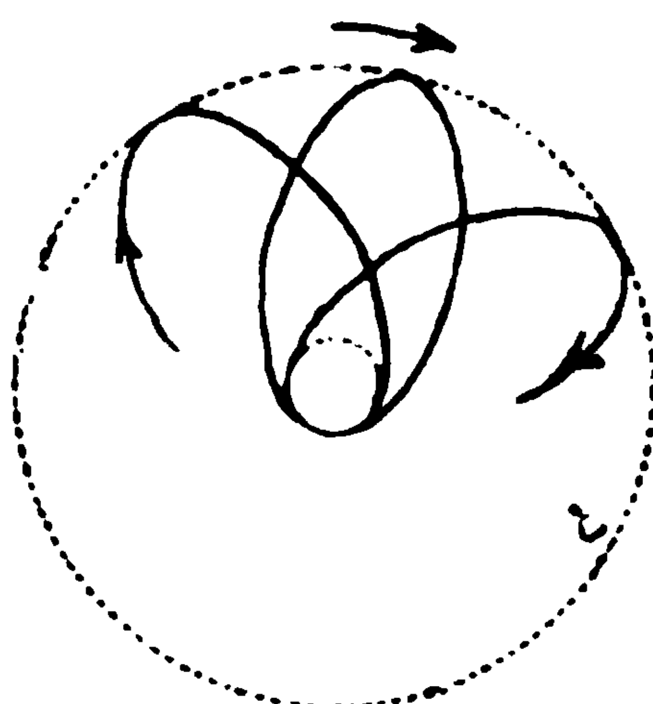


Fig. 4 — Rotation de l'ellipse décrite par l'électron.

D'après le Principe de Correspondance, les états stationnaires du système doivent donc être définis par deux conditions de quanta :

$$I = nh \qquad I_K = kh$$

I et I_K étant des variables d'action telles que $\omega = \frac{\partial W}{\partial I}$ et $\omega_K = \frac{\partial W}{\partial I_K}$, n et k étant les nombres quantiques correspondants.

Or, étant donné l'extrême petitesse du rapport $\frac{\omega_K}{\omega}$, la variable d'action I peut être identifiée à l'action totale $-\frac{2W_0}{\omega}$ qui intervient dans le mouvement elliptique simple, de sorte que les grands axes des orbites stationnaires de l'électron restent liés au nombre *quantique principal* n déjà introduit par la condition $2a = \frac{\varepsilon^2}{Rch} \cdot \frac{n^2}{N}$ · Quant à la variable d'action I_K, il résulte immédiatement de la relation entre les fréquences ω et ω_K qu'elle doit être liée à l'action totale I par la relation $\frac{I_K}{I} = \frac{b}{a}$ et que par conséquent elle doit être le produit par 2π du moment de la quantité de mouvement azimutal de l'électron, ou autrement dit, le produit par 2π du moment angulaire $\mathcal{L}$ de l'électron (1). D'après cela le petit

(1) La position de l'électron étant donnée à chaque instant t par sa distance r au noyau et par son azimut φ par rapport à une droite de référence passant par le noyau, sa vitesse v a une composante radiale $\frac{dr}{dt}$ et une composante azimutale $\frac{r\,d\varphi}{dt}$ (*fig.* 5). D'après la loi des aires, son

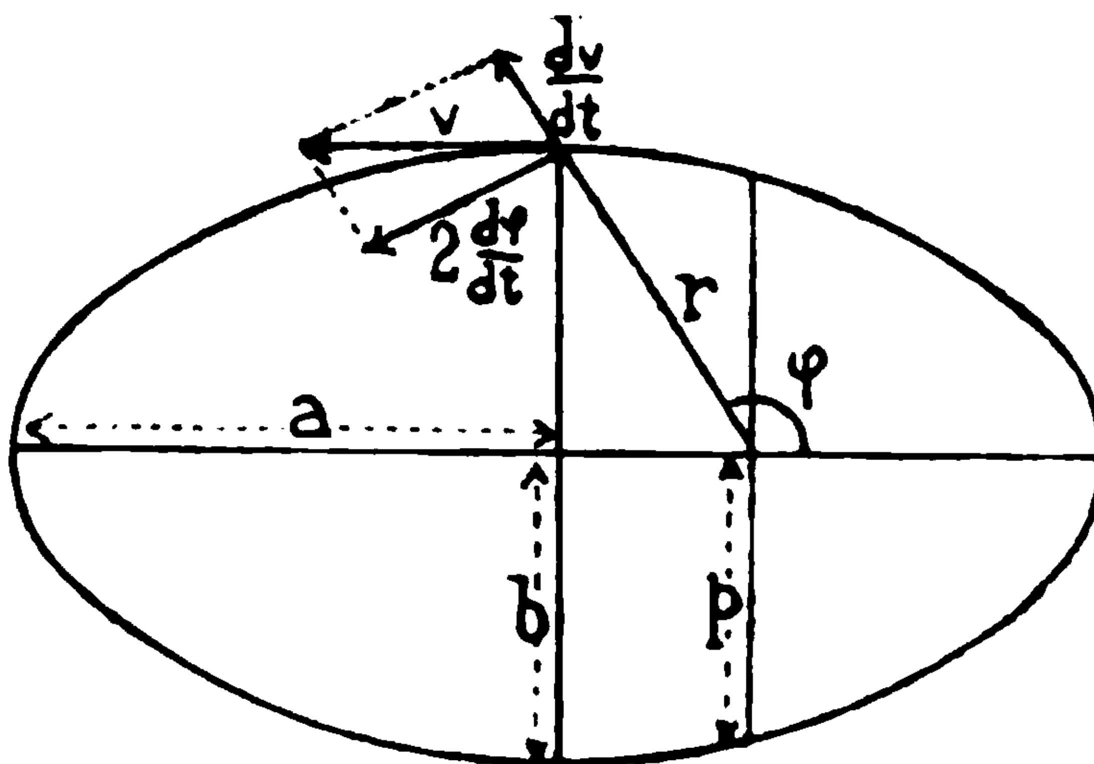


Fig. 5.

axe $2b$ d'une orbite stationnaire de grand axe $2a = \frac{\varepsilon^2}{R\,ch}\,\frac{n^2}{N}$ doit pouvoir prendre les n valeurs $2b = 2a.\frac{k}{n}$ qui correspondent aux n valeurs possibles $k = 1, 2, \ldots n$ du nombre *quantique azimutal k*. Il est évident en effet qu'on doit exclure la valeur $k = o$ pour laquelle l'orbite se réduirait à une droite passant par le noyau. C'est ainsi que l'orbite $n = 1$ qui correspond à l'état normal de l'atome d'hydrogène ou d'un ion hydrogénoïde doit toujours avoir la forme circulaire correspondant à $k = 1 = n$, alors qu'une orbite $n = 2$ peut avoir soit la forme circulaire $k = 2 = n$, soit la forme allongée $k = 1 < n$, qu'une orbite $n = 3$, peut avoir l'une ou l'autre des formes 3_3, 3_2, 3_1 représentées dans la figure 6, et ainsi de suite.

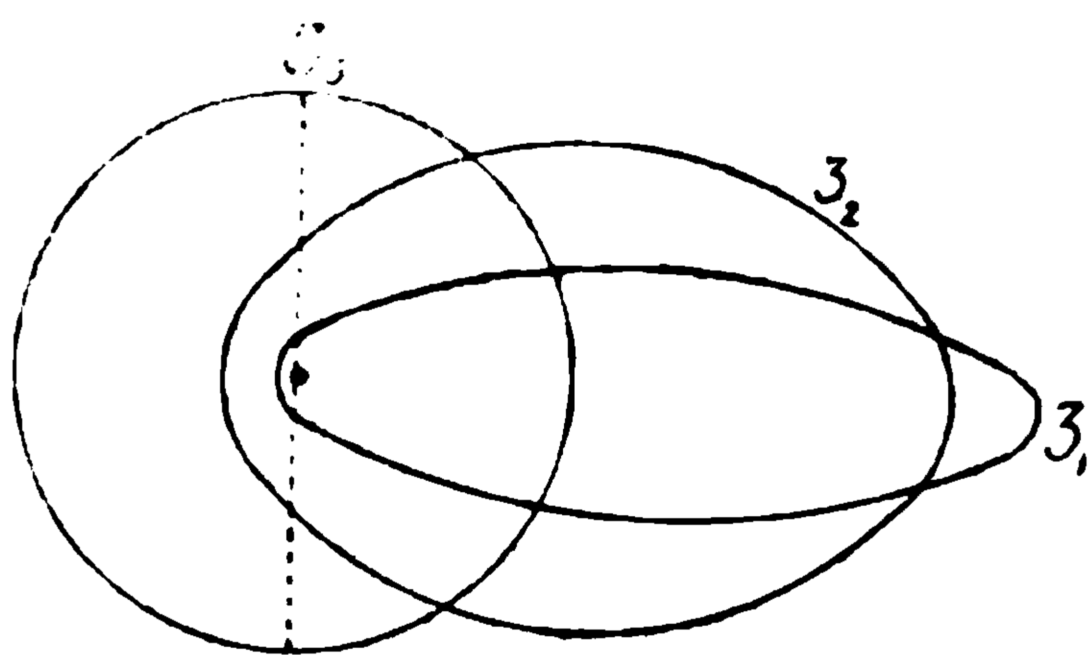


Fig. 6.

Mais, s'il en est ainsi, on doit s'attendre que les raies de l'hydrogène ou de l'hélium ionisé ne soient pas en général des raies simples. Aux différentes orbites d'un même quantique principal n il doit correspondre en effet, non pas un niveau d'énergie unique $W_n = -N^2.\frac{R\,ch}{n^2}$, mais n niveaux d'énergie légèrement différents donnés par la formule suivante, qui est due à Sommerfeld.

$$W_{nk} = -N^2.\frac{R\,ch}{n^2} - \alpha^2.N^4.\frac{R\,ch}{n^3}\left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n}\right) \quad \alpha^2 = \left(\frac{2\pi\varepsilon^2}{ch}\right)^2 = 5{,}3.10^{-5}$$

Au lieu d'une série unique d'états stationnaires de rangs $n = 1$, 2, 3..., on a ainsi tout un ensemble de suites n_k, comme l'indique

moment angulaire $\mathcal{L} = \mu r^2 \frac{d\varphi}{dt}$ a une valeur constante $\mathcal{L} = 2\mu.\pi ab.\omega$, πab étant l'aire de l'ellipse décrite. Comme d'après les lois de Kepler $\omega^2 a^3 = \frac{N\varepsilon^2}{4\pi^2\mu}$, on a $\mathcal{L} = \frac{N\varepsilon^2}{2\pi a\omega}\cdot\frac{b}{a}$, $2\pi\mathcal{L} = I.\frac{b}{a}$ et $I_K = 2\pi\mathcal{L}$ représente la fraction $\int \mu r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 dt$ de l'action totale $I = -\frac{2W_0}{\omega} = \int \mu v^2 dt$ qui correspond à la composante azimutale de la vitesse v de l'électron.

le tableau suivant :

1_1	2_1	3_1	4_1	5_1	...	n_1	...
	2_2	3_2	4_2	5_2	...	n_2	...
		3_3	4_3	5_3	...	n_3	...
			4_4	5_4	...	n_4	...
				5_5	...	n_5	...
					...	...	...

Il résulte d'ailleurs du principe de correspondance que le passage de l'électron d'une orbite n_k à une orbite $n'_{k'}$ peut être accompagné de l'émission d'une radiation toutes les fois que le mouvement de l'électron a une composante de fréquence $(n - n')\omega - (k - k')\omega_K$. Or, le mouvement de fréquence ω étant décomposable en deux séries de vibrations circulaires inverses de fréquences ω, 2ω, ..., $\tau\omega$ ..., alors que le mouvement de fréquence ω_k est une rotation uniforme, le mouvement de l'électron peut être résolu en composantes de fréquences $\tau\omega \pm \omega_K$. L'électron pourra donc passer d'une orbite n_k à une orbite $n'_{k'}$, pourvu que la différence $n - n'$ des quantiques principaux de ces orbites soit plus grande que zéro et que la différence $\Delta k = k - k'$ de leurs quantiques azimutaux satisfasse à la condition $\Delta k = \pm 1$.

D'après cela, les raies de la série de Balmer de l'hydrogène ne doivent pas être représentées tout à fait exactement par la formule simple $\nu = Rc\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$; chacune d'elles doit être formée de trois composantes correspondant respectivement aux passages $n_2 \rightarrow 2_1$, $n_3 \rightarrow 2_2$, $n_1 \rightarrow 2_1$ (*fig.* 7); et, comme ces deux dernières doivent

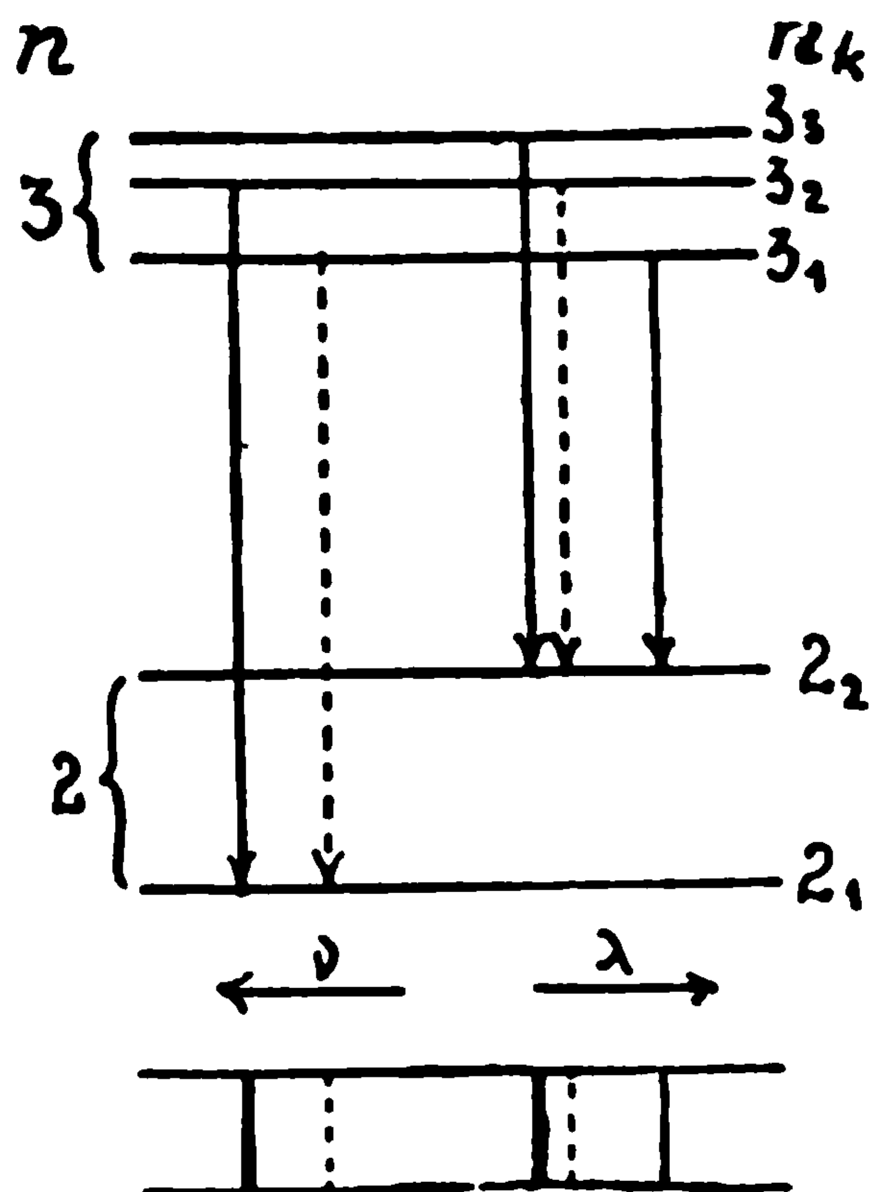


Fig. 7. — Structure de la raie H_α. (Les passages interdits $\Delta k = 0$ sont marqués par des lignes ponctuées.)

être trop voisines pour être distinguées, on doit s'attendre que les raies de la série de Balmer se présentent comme des doublets

L'écart entre leurs composantes apparentes doit se rapprocher d'ailleurs de plus en plus de la valeur $\Delta\nu = \frac{W(2_1) - W(2_2)}{h} = Rc.\frac{\alpha^2}{2^4} = c.0,365$, donnée par la formule de Sommerfeld, à mesure qu'il s'agit de raies de rang plus élevé. C'est en effet ce que donne l'expérience. Michelson, et puis Fabry et Buisson, avaient montré depuis longtemps que les raies de la série de Balmer se présentent effectivement comme des doublets à composantes très voisines. D'après les mesures les plus précises faites après la publication de la théorie de Sommerfeld, l'écart $\frac{\Delta\nu}{c}$, qui est 0,316 pour la raie rouge H_α ($n = 3$), devient 0,331 pour la raie verte H_β ($n = 4$) et 0,353 pour la raie violette H_γ ($n = 5$). Paschen a d'ailleurs vérifié que, conformément à la formule de Sommerfeld, les raies de l'hélium ionisé ont aussi une structure complexe et que les niveaux d'énergie de l'ion He^+ ($N = 2$) sont séparés par des intervalles 16 fois plus grands que les niveaux d'énergie de même quantique principal n de l'atome d'hydrogène ($N = 1$).

7° *Les spectres des alcalins.* — Le problème de la structure de l'atome d'hydrogène paraissait donc résolu. Quand cependant on confronta de plus près les résultats fournis par la théorie de Sommerfeld et les observations sur les écarts entre les composantes des raies de l'hydrogène, on trouva que les écarts mesurés étaient systématiquement un peu plus petits que les écarts prévus. Les différences certes n'étaient pas grandes. Pour les éliminer, il n'était pas besoin de rien changer à la formule donnant les niveaux d'énergie des états stationnaires de l'atome; il suffisait d'admettre que son électron peut passer d'une orbite n_k à une orbite $n'_{k'}$ non seulement quand la différence $\Delta k = k - k'$ est égale à ± 1, mais encore quand elle est égale à zéro. Mais comme cette règle de sélection des passages n'est pas celle qui correspond au mouvement attribué à l'électron, on fut amené à penser que le mouvement de cet électron doit présenter d'autres particularités que celles qui résultent de la variation relativistique de sa masse. C'est ce que permit d'établir l'étude comparée du spectre de l'hydrogène et des spectres des alcalins.

Les raies spectrales émises par les alcalins sont en effet distribuées en séries analogues aux séries de l'hydrogène; et, de même que les raies de l'hydrogène, elles ont une structure complexe, d'autant plus apparente d'ailleurs qu'il s'agit d'un alcalin de nombre atomique N plus élevé. Mais, alors que les raies de l'hydrogène correspondent à des combinaisons entre des termes spectraux appartenant à une suite unique de termes de la forme $\frac{Rc}{n^2}$, quand on fait abstraction de leur structure fine, il n'en est pas de même des raies des alcalins. Les séries qu'elles forment sont représentées par des formules de la forme :

$$\nu = Rc\left[\frac{1}{(n' - \delta')^2} - \frac{1}{(n - \delta)^2}\right] \quad n = n_0,\ n_0 + 1,\ n_0 + 2,\ \ldots$$

où n' est un nombre entier caractéristique de chaque série de même que le nombre fractionnaire δ' qui s'en retranche, δ un nombre fractionnaire dont la valeur varie très peu d'une raie à une autre de la même série, n un nombre entier dont la plus petite valeur n_0 est telle que le terme $\frac{Rc}{(n_0 - \delta)^2}$ soit plus petit que le terme $\frac{Rc}{(n' - \delta')^2}$, limite de la série. Or, même dans le cas du Lithium, dont les raies sont en apparence simples (*fig.* 8), les termes, dont

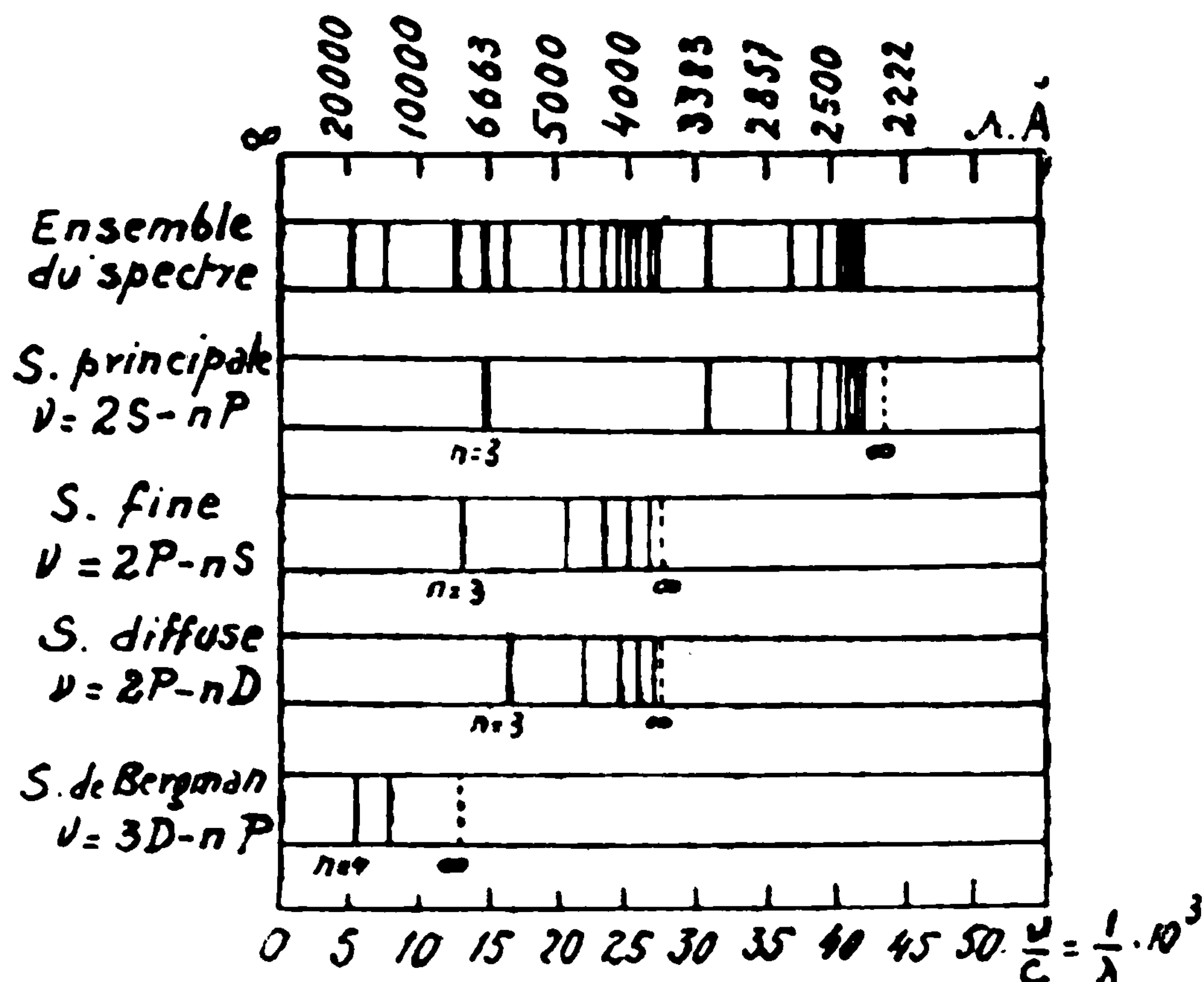


Fig. 8. — Les séries de raies du lithium.

ces raies sont des combinaisons, ne forment pas une suite unique ordonnée suivant les valeurs croissantes d'un nombre entier n.

Pour chaque valeur de n, on a n termes $\frac{Rc}{(n - \delta)^2}$ correspondant à des valeurs différentes du nombre fractionnaire δ. On les désigne par les symboles $\frac{Rc}{(n - s)^2}$, $\frac{Rc}{(n - p)^2}$, $\frac{Rc}{(n - d)^2}$, $\frac{Rc}{(n - f)^2}$, ... ou encore par les symboles abrégés nS, nP, nD, nF, ... où les lettres s, p, d, f ... correspondent à des valeurs de δ de plus en plus voisines de zéro. Pour la suite des valeurs $n = 1, 2, 3, \ldots n$, on a ainsi l'ensemble des suites de termes représenté dans le tableau suivant :

1 S	2 S	3 S	4 S	5 S ...	n S ...
	2 P	3 P	4 P	5 P ...	n P ...
		3 D	4 D	5 D ...	n D ...
			4 F	5 F ...	n F ...
				....	...

Ce sont les combinaisons entre termes appartenant à deux lignes

consécutives de ce tableau qui donnent les fréquences des raies émises par les alcalins dans les conditions normales de leur excitation (*fig.* 9).

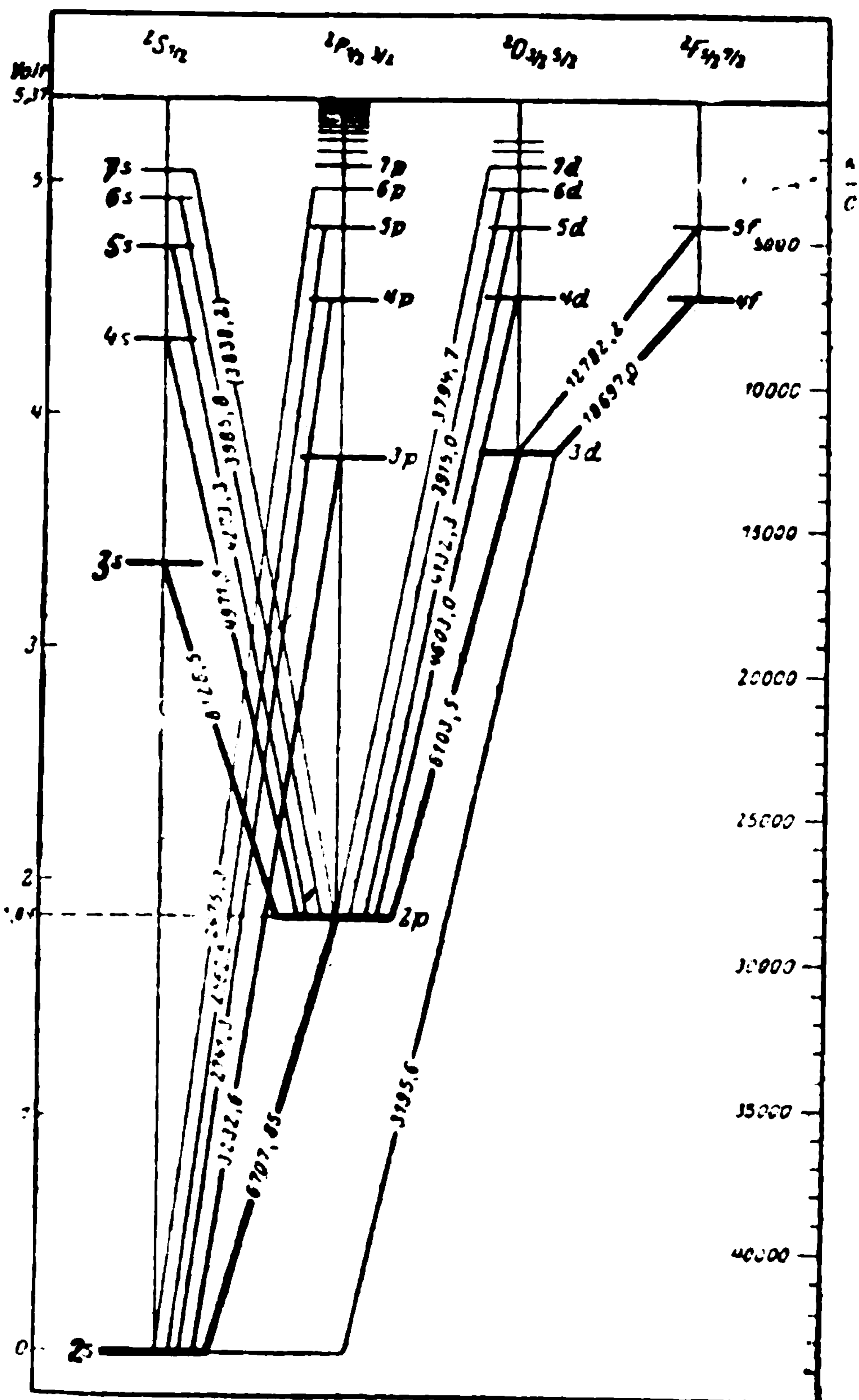


Fig. 9. — Les niveaux d'énergie du lithium.

La ressemblance est frappante entre cet ensemble de termes et celui que la théorie de Sommerfeld conduisait à attribuer à l'atome d'hydrogène. Bohr et Sommerfeld montrèrent qu'on peut l'interpréter en attribuant à l'atome d'un alcalin de nombre atomique N la structure suivante : un noyau de charge positive Nε ; un amas de N — 1 électrons distribués symétriquement autour du noyau ; un électron *extérieur* gravitant dans le champ engendré par la charge positive du noyau et par les charges négatives des N — 1 électrons faisant *écran* entre le noyau et lui. Tant que cet électron extérieur est à une distance du noyau beaucoup plus grande que les dimensions de l'amas électronique intérieur, son mouvement doit être, en effet, le même que s'il était soumis à l'action d'une

charge électrique concentrée sur le noyau et égale à l'excès $N_e \varepsilon = \varepsilon$ de la charge nucléaire $N\varepsilon$ sur la somme des charges des N-I électrons intérieurs. Mais quand il passe près de l'amas, il doit le repousser ; et comme au contraire, il doit attirer le noyau, il doit transformer l'ion positif autour duquel il gravite, en un ion polarisé ayant pour pôle positif le noyau et pour pôle négatif le centre de gravité de l'amas des électrons intérieurs. Dans ces conditions, sa trajectoire doit prendre une courbure différente de celle de l'ellipse qu'il décrivait quand il était loin du noyau, de sorte qu'au total, il doit décrire des orbites en rosaces analogues aux ellipses tournantes décrites par l'électron unique de l'atome d'hydrogène (fig. 10).

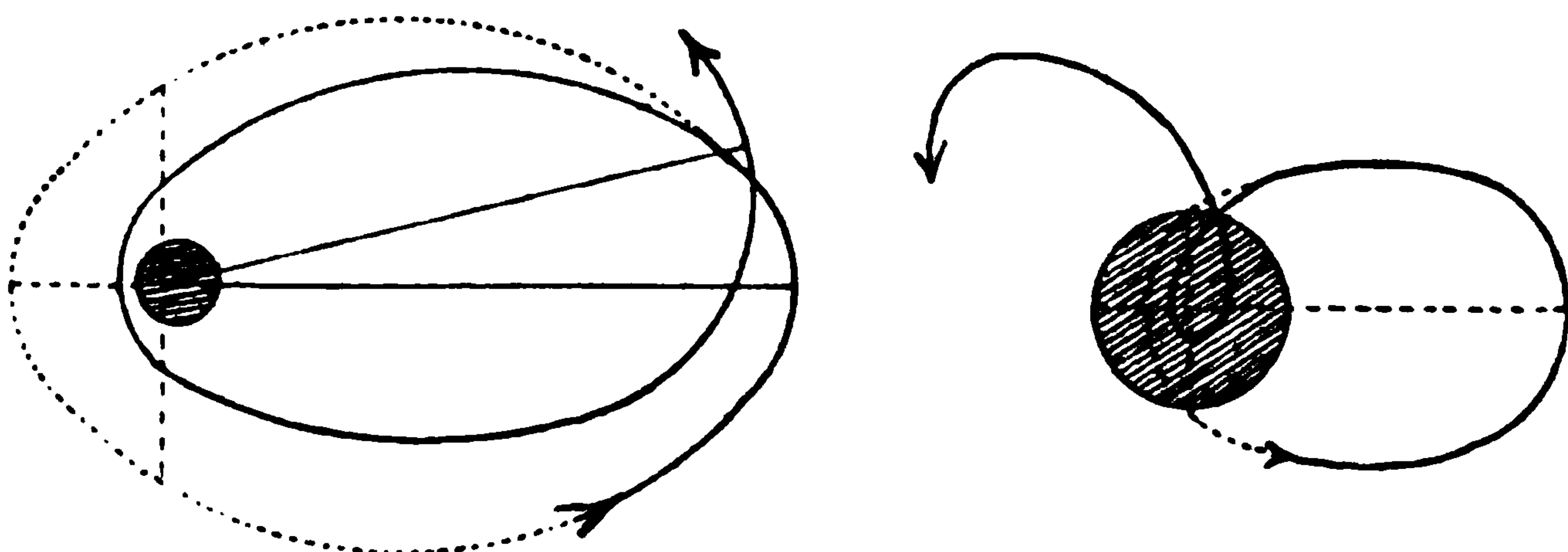


Fig. 10. — Orbites de l'électron extérieur d'un atome alcalin.

Ses orbites stationnaires doivent donc être définies de même par les deux nombres quantiques n et k déjà introduits : ce qui fait qu'à chaque valeur du quantique principal n, il doit correspondre n niveaux d'énergie différents représentables par des expressions de la forme $W_{nk} = -N_e^2 \cdot \frac{Rch}{(n-\delta)^2}$. Il est d'ailleurs évident que ces niveaux d'énergie doivent être d'autant plus profonds en général que leur quantique azimutal k est plus petit. Pour s'en convaincre il suffit de considérer l'ellipse de grand axe $2a^* = -N_e^2 \cdot \frac{\varepsilon^2}{W} = \frac{\varepsilon^2}{Rch} \cdot \frac{(n-\delta)^2}{N_e}$, qui est osculatrice en son aphélie à l'orbite réelle de l'électron. Etant donné en effet que le moment angulaire de la translation de l'électron doit être $k \cdot \frac{h}{2\pi}$, cette ellipse doit se rapprocher d'autant plus de l'amas électronique que son paramètre $2Q = \frac{\varepsilon^2}{Rch} \cdot \frac{k^2}{N_e}$ est plus petit. La polarisation de l'ion positif autour duquel gravite l'électron extérieur doit donc être d'autant plus forte que le quantique k est plus petit. Or, à moins que l'une des composantes harmoniques de la fréquence de la révolution de l'électron extérieur ne soit voisine de la fréquence de rotation de la ligne des pôles de l'ion polarisé, cette polarisation doit avoir pour effet d'accroître la liaison de l'électron extérieur au noyau de l'atome. Si le quantique k est assez petit et le rayon de l'amas électronique intérieur assez grand, il peut même arriver que l'ellipse osculatrice pénètre à

l'intérieur de cet amas ; il doit alors en être de même, à fortiori, de l'orbite réelle de l'électron. Celui-ci doit se trouver soumis alors à l'action d'une charge beaucoup plus grande que la charge qui agit sur lui quand il est loin du noyau et, dans ces conditions, il doit atteindre un niveau d'énergie encore beaucoup plus profond.

Il était donc tout à fait indiqué de rattacher les différents termes nS, nP, nD, nF, ... des atomes alcalins aux différentes orbites n_k de leur électron extérieur, et de faire correspondre à ces termes des quantiques k croissant d'une unité de l'un d'eux au suivant. Le fait que, dans les conditions normales, les raies des alcalins correspondent à des combinaisons entre des termes appartenant à des lignes consécutives du tableau de la page précédente s'expliquait ainsi tout naturellement. Si en effet le périhélie des orbites décrites par l'électron extérieur de ces atomes tourne d'un mouvement uniforme, les passages d'une orbite n_k à une orbite $n'_{k'}$ doivent satisfaire encore à la règle de sélection $\Delta k = \pm 1$.

Il y avait lieu de se demander toutefois si le quantique azymutal k a bien les valeurs $k = 1, 2, \ldots, n$ qu'on lui avait attribuées dans la théorie de l'atome d'hydrogène. Pour résoudre cette question, on a utilisé d'une part les données fournies sur les rayons des ions alcalins par la théorie des électrolytes, la théorie des réseaux cristallins et la théorie cinétique des gaz ; d'après ces données, ces rayons doivent être compris entre les limites suivantes, le rayon, $a_H = \frac{\varepsilon^2}{2Rch} = 0{,}536 \cdot 10^{-8}$ cm., de l'atome d'hydrogène étant pris pour unité.

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
0,84-1,7	1,0-2,4	1,5-2,9	1,7-3,2	2,0-3,7

On a considéré d'autre part les valeurs des plus profonds des termes nS, nP; nD, nF, ..., trouvés dans les spectres des différents alcalins, Les valeurs de ces termes sont représentées dans le tableau suivant par celles des quantiques effectifs $n^* = n - \delta$ qui leur correspondent.

Termes / Éléments	nS n^*	n	nP n^*	n	nD n^*	n	n n^*	
Li............	1,59	2	1,96	2	3,00	3	4,00	4
Na............	1,63	3	2,12	3	2,99	3	4,00	4
K............	1,77	4	2,23	4	2,85	3	3,99	4
Rb............	1,80	5	2,28	5	2,77	4	3,99	4
Cs............	1,87	6	2,33	6	2,55	5	3,98	4

Etant donné que le quantique effectif n^* d'un terme qui corres-

pond à une orbite extérieure tout entière à l'amas électronique intérieur de l'atome doit être très voisin de son quantique principal entier n, on a déduit d'abord de ce tableau, que dans tous les alcalins, les termes nF, dans le lithium et le Sodium les termes nD et dans le lithium les termes nP, correspondent sûrement à de telles orbites. On a pu d'ailleurs rattacher la différence $\delta = n - n^*$ de leurs quantiques n et n^* à la mesure dans laquelle les ions correspondants sont polarisables. A une condition toutefois : celle d'admettre que le quantique k n'est pas $k = 1, 2, \ldots n$, comme on l'avait supposé jusqu'ici, mais $l + \frac{1}{2}$, l étant un nombre capable de prendre les valeurs entières $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$ (Born et Heisenberg, 1924).

La considération des autres termes du tableau a conduit à la même conclusion. Pour expliquer que leurs quantiques effectifs n^* soient si différents de nombres entiers, on a dû admettre qu'ils correspondent a des orbites *plongeantes* (*fig* 10). Il a fallu dès lors leur attribuer les quantiques n donnés dans le tableau, quantiques qui croissent d'une unité d'un atome au suivant. C'est qu'en effet la différence $\delta = n - n^*$ qui se rapporte à des termes, de même quantique k, correspondant à des orbites plongeantes, doit croître avec le rayon de l'ion de l'atome alcalin auquel ces termes appartiennent ; elle doit croître à peu près dans la même mesure quel que soit ce quantique k, pourvu que dans tous les atomes considérés, il corresponde à des orbites plongeantes. Or, justement pour que tous les termes situés dans le tableau au-dessous de la ligne brisée puissent être considérés comme correspondant à des orbites plongeantes, il a fallu admettre que le quantique k est $l + \frac{1}{2}$ avec $l = 0, 1, 2, \ldots n - 1$ (Hund. 1924).

Autrement en effet l'ellipse osculatrice en son aphélie à l'orbite réelle de l'électron aurait pour les termes nD une distance périhélie $a_H n^{*2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^{*2}}}\right]$ notablement plus grande que le rayon de l'ion autour duquel gravite cet électron.

On peut donc considérer comme établi que les termes des alcalins correspondent aux orbites n_k de leur électron extérieur et que le quantique k est capable de prendre, non les valeurs $k = 1, 2, \ldots, n$, mais les valeurs $l + \frac{1}{2}$ avec $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$. Conformément à l'usage, nous désignerons donc désormais les orbites n_k des différents quantiques $k = l + \frac{1}{2}$ par une lettre rappelant les termes auxquels elles sont rapportées, ainsi qu'il est indiqué dans le tableau suivant :

Termes...........	nS	nP	nD	nF
Orbites...........	ns	np	nd	nf
l.................	0	1	2	3
$k = l + \frac{1}{2}$........	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$

8. *La structure des raies spectrales et l'électron tournant.* — Il restait à exp lire que les raies des alcalins aient une structure complexe, d'autant plus apparente qu'il s'agit d'un alcalin de nombre atomique N plus élevé. Comme on le voit nettement dans le cas du Césium (N = 55) (*fig.* 11), celles de ces raies qui corres-

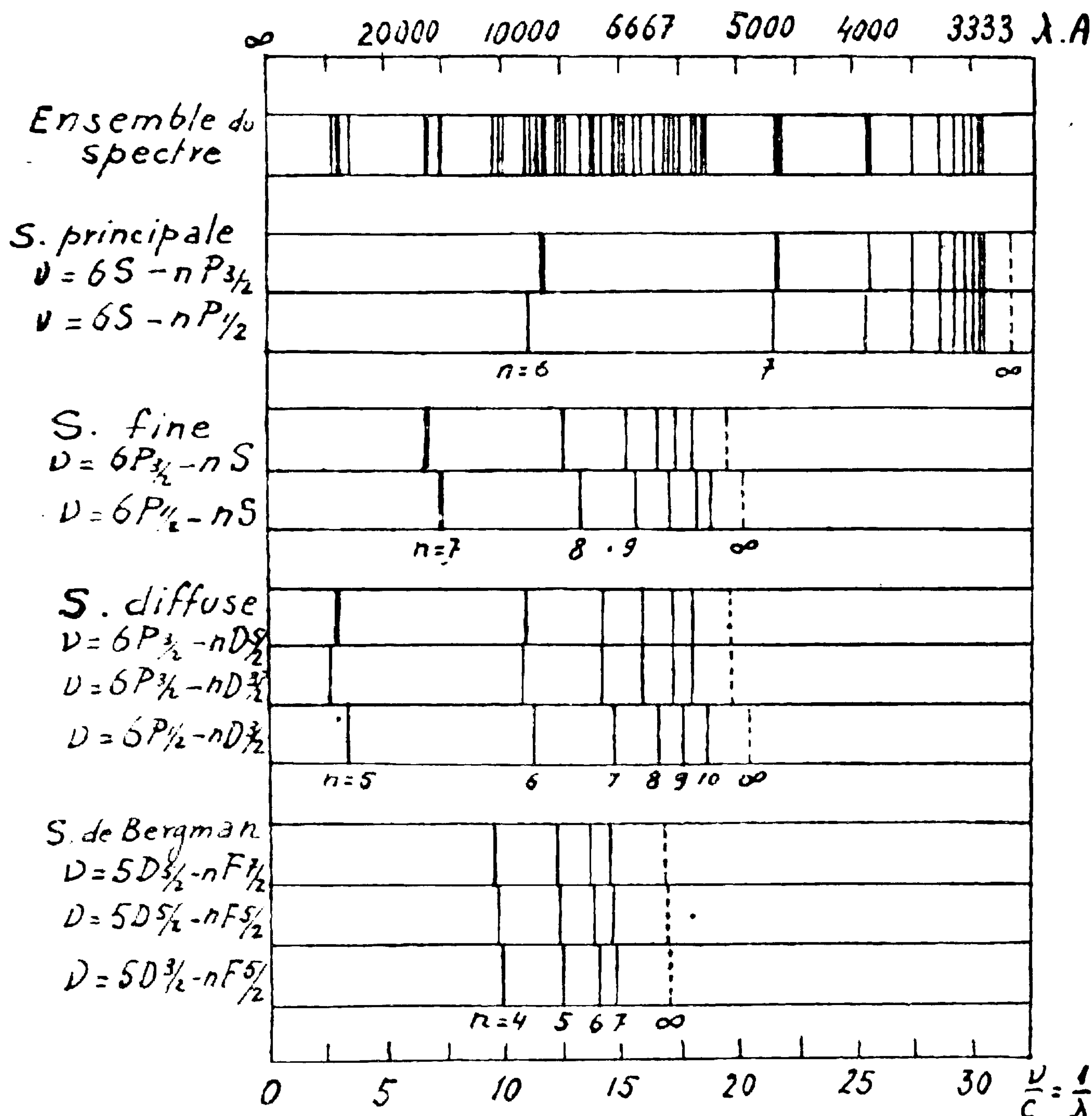


Fig. 11. — Les séries de raies du Césium.

pondent à des combinaisons des termes nS avec les termes nP sont des raies doubles. Quant à celles qui correspondent à des combinaisons entre les termes nP et nD, nD et nF, ..., elles sont formées de *trois* composantes, deux composantes principales et une composante *satellite*.

Tout se passe comme si, à chaque orbite n_k, il correspondait : soit un terme unique, soit un couple de deux termes différents, suivant le quantique azimutal k est égal à $\frac{1}{2}$ ou plus grand que $\frac{1}{2}$; comme si d'autre part les combinaisons de ces différents termes étaient assujetties à la règle suivante : le plus petit des termes d'un même couple nP, nD, ..., peut se combiner avec les deux termes d'un couple nD, nF, ..., mais le plus grand des termes d'un couple nP, nD, ... ne peut se combiner qu'avec le plus grand des termes d'un couple nD, nF, ... Sommerfeld montra qu'on peut interpréter

ces faits, en introduisant, en ontre des nombres quantiques n et k, un troisième nombre quantique, le *quantique interne* j; en posant d'autre part qu'un terme nkj ne peut se combiner avec un terme $n'k'j'$ que si la différence $\Delta j = j - j'$ est égale à ± 1 ou à 0. Pour retrouver les combinaisons correspondant à toutes les raies spectrales observées, il lui suffit alors d'attribuer aux termes des différents quantiques n et k les quantiques internes donnés dans le tableau suivant, où s est un nombre provisoirement indéterminé.

Termes.	nS	nP		nD		nF		...
j.......	s	s	$s+1$	$s+1$	$s+2$	$s+2$	$s+3$	...

et de poser que, dans chaque couple de termes, le quantique interne j le plus petit correspond au terme le plus grand.

Il restait à fixer les valeurs absolues de ces quantiques internes. Mais pour cela il fallait chercher d'abord l'origine des particularités du mouvement de l'électron qui nécessitent leur introduction. C'est ce que permirent de faire les observations de Millikan et Bowen (1924-1928) sur les spectres émis, sous l'excitation énergique d'étincelles de potentiels explosifs très élevés, par les éléments venant après le lithium dans le tableau périodique. Ces physiciens obtinrent des spectres de Be, B, C, N, O qui sont au spectre du lithium ce que sont les spectres des ions hydrogénoïdes à celui de l'hydrogène. Les raies de ces spectres ont en effet une structure de même type que les raies des alcalins. Leurs fréquences sont représentées par des formules de la forme :

$$\nu = N_e^2 \cdot Rc \left[\frac{1}{(n' - \delta')^2} - \frac{1}{(n - \delta)^2}\right]$$

où la quantité N_e^2, égale à 1^2 pour le lithium, est égale à 2^2 pour le Be, à 3^2 pour B, à 4^2 pour C, à 5^2 pour N, à 6^2 pour O. Comme dans leur état normal, les atomes de Be, B, C, N, O ont respectivement 1, 2, 3, 4, 5 électrons de plus que celui du lithium, c'est précisément ce qui doit avoir lieu, si, dans les conditions où ils émettent ces spectres alcalinoïdes, ces atomes sont dépouillés respectivement de 1, 2, 3, 4, 5 de leurs électrons et ont la même structure électronique que l'atome du lithium. Dans ces conditions en effet, l'électron extérieur de ces *ions alcalinoïdes* doit graviter autour d'un noyau dont la charge dépasse de $N_e.\varepsilon$ la charge totale de l'amas électronique qui l'entoure. Or en comparant les écarts entre les termes de ces spectres qui correspondent à une même orbite n_k, Millikan et Bowen trouvèrent qu'ils croissent avec cet excès de charge comme croissent, de l'atome d'hydrogène à un ion hydrogénoïde de charge nucléaire $N\varepsilon$, les écarts entre les termes donnés par la formule de Sommerfeld. Il y avait donc lieu de conclure que la structure complexe des raies des alcalins et des ions alcalinoïdes doit avoir la même origine que celle des raies de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, de conclure d'autre part que cette origine doit se trouver dans une propriété intrinsèque de

l'électron, autre que la simple variation relativistique de sa masse.

9° Partant de là, Uhlenbeck et Goudsmit (1926) montrèrent qu'on peut obtenir l'explication de la structure complexe des raies considérées en posant qu'un électron gravitant autour d'un noyau tourne sur lui-même en même temps qu'il se déplace sur un orbite, tout comme le font les planètes en gravitant autour du soleil. Dans ces conditions, le moment angulaire de l'électron est la résultante du moment angulaire $\mathcal{L}$ de sa translation orbitale et du moment angulaire $\mathcal{S}$ de sa rotation; il doit être représenté dès lors par un vecteur $\mathcal{J}$, somme géométrique du vecteur $\mathcal{L}$, perpendiculaire au plan de l'orbite, qui représente le moment angulaire de la translation, et du vecteur $\mathcal{S}$, dirige suivant l'axe de la rotation, qui représente le moment angulaire de cette rotation (*fig.* 12). Or, tant que

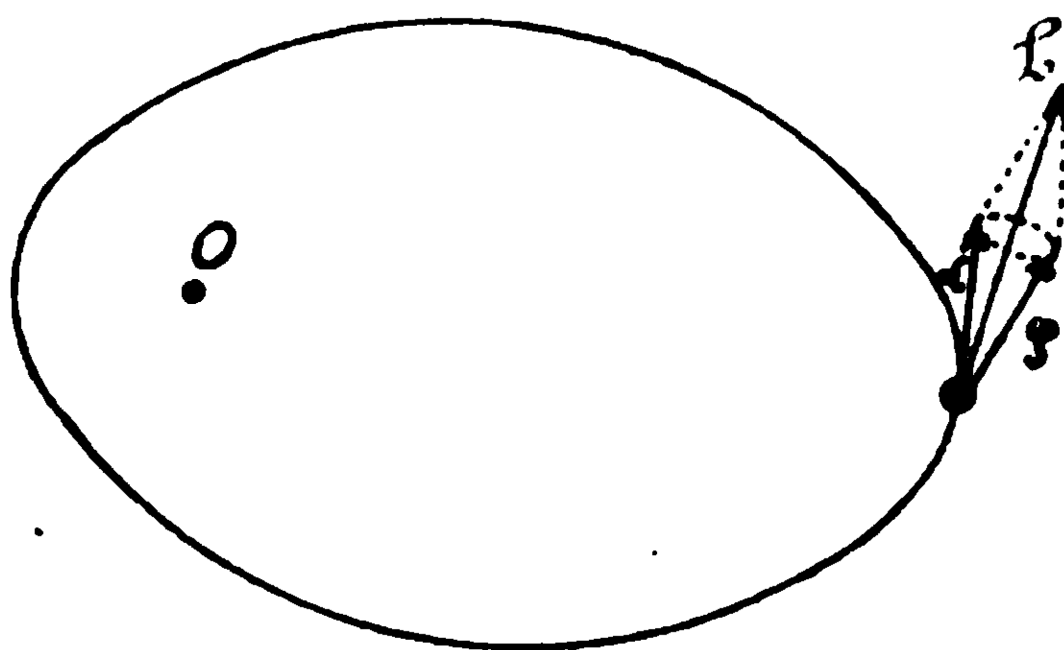


Fig. 12.

l'électron n'est soumis à aucune force extérieure, son moment angulaire résultant doit garder une grandeur et une direction fixes. Mais il n'en est pas de même des deux moments composants. Du fait de sa rotation, l'électron en effet acquiert les propriétés d'un aimant; il doit avoir un moment magnétique $\mathfrak{M}$, proportionnel au moment angulaire de sa rotation et dirigé en sens inverse. Comme du fait de sa translation orbitale dans le champ électrique du reste de l'atome, il se trouve dans un champ magnétique perpendiculaire au plan de l'orbite décrite et proportionnel à son moment angulaire $\mathcal{L}$ de translation, ses deux pôles doivent être soumis à deux forces égales et opposées qui tendront à orienter son axe suivant la direction perpendiculaire au plan de l'orbite. Il résulte de là que l'axe de rotation de l'électron et la normale au plan de l'orbite doivent tourner de conserve autour de la direction fixe du moment résultant $\mathcal{J}$ de l'atome. Le mouvement de l'électron est ainsi la résultante de trois mouvements périodiques indépendants de fréquences respectives ω, ω_K et ω_j : ω étant la fréquence de la révolution de l'électron sur son orbite, ω_K la fréquence de la rotation de cette orbite dans son plan, ω_j la fréquence du mouvement de précession autour du moment résultant. Pour définir ses états stationnaires, il faut donc ajouter aux deux conditions de quanta déjà introduites, une troisième condition :

$$I_j = jh$$

la variable d'action I_j étant justement le produit par 2π du moment

angulaire résultant $\mathcal{J}$ de l'électron. Il y a lieu d'ailleurs d'identifier le quantique j, ajouté aux quantiques n et k déjà introduits, avec le quantique interne j de Sommerfeld. Si en effet on considère que le mouvement de l'électron peut être décomposé en vibrations rectilignes de fréquences $\nu = \tau\omega \pm \omega_K$ parallèles à l'axe du moment résultant et en vibrations circulaires de fréquences $\nu = \tau\omega \pm \omega_K \pm \omega_j$ perpendiculaires à cet axe, on voit que l'électron peut passer d'un état stationnaire $n.k.j$ à un état stationnaire $n'.k'.j'$ quand la différence $\Delta j = j - j$, est égale à ± 1 ou 0 ; ce qui est précisément la règle de sélection relative au quantique interne j de Sommerfeld.

Mais s'il en est ainsi, il devient possible de déterminer les valeurs absolues du quantique interne qui correspond à chaque état stationnaire de l'atome. Il suffit de considérer ce qui doit se passer quand cet atome est soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur, assez faible pour ne pas troubler le mouvement de précession commun de l'orbite de l'électron et de son axe de rotation autour du moment résultant $\mathcal{J}$. Dans ces conditions en effet, l'action du champ doit consister simplement à imposer à ce moment résultant une précession uniforme de fréquence ω_H autour d'un axe passant par le noyau de l'atome et parallèle à la direction du champ (*fig.* 13). Le mouvement de l'électron devient alors la résul-

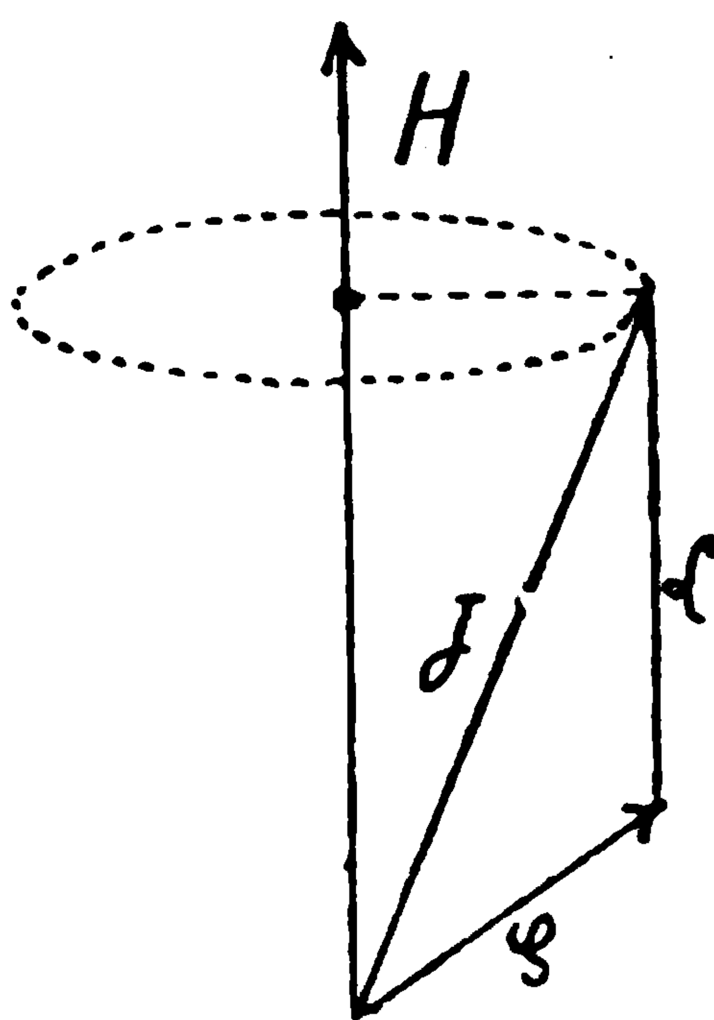


Fig. 13.

tante de *quatre* mouvements périodiques indépendants, de sorte que, pour définir ces états stationnaires, il faut ajouter aux trois conditions de quanta déjà introduites, une quatrième condition et, aux trois nombres quantiques n, k, j, un quatrième nombre quantique, le *quantique magnétique m*. Or, la variable d'action I_m qui intervient dans la nouvelle condition de quanta :

$$I_m = mh$$

n'est autre que le produit par 2π de la composante parallèle au champ du moment angulaire résultant de l'électron $\mathcal{J} = j \cdot \frac{h}{2\pi}$.

Cette composante $\mathcal{J}_H = \cos(\mathcal{J}.H).j \cdot \frac{h}{2\pi}$ doit donc être $m \cdot \frac{h}{2\pi}$, telle par conséquent que $\cos(\mathcal{J}.H) = \frac{m}{j}$. Il résulte de là que le moment angulaire résultant de l'électron ne peut prendre dans le champ que les $2j+1$ orientations correspondant aux $2j+1$ valeurs possibles $m = j, j-1, \ldots, -(j-1), -j$ du quantique magnétique m

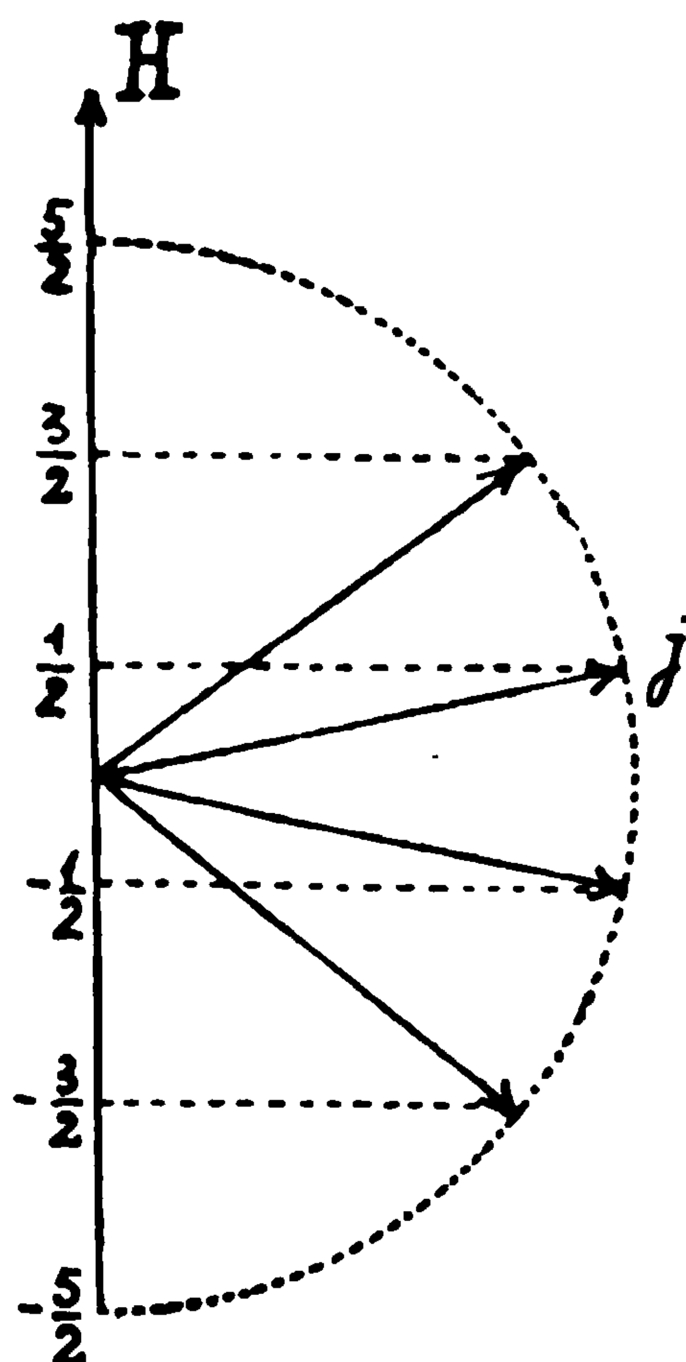


Fig. 14.

(*fig.* 14). A chacune de ces valeurs, il doit correspondre d'ailleurs un niveau particulier :

$$W_{nkjm} = W_{nkj} + \omega_H \cdot mh$$

de l'énergie de l'atome. Et, comme le quantique magnétique m correspond à un mouvement de précession uniforme, l'électron doit pouvoir passer d'un état stationnaire n, k, j, m, à un état stationnaire n', k', j', m', toutes les fois que, les règles de sélection relatives aux quantiques n, k, et j étant satisfaites, la différence $\Delta m = m - m'$ sera égale à 0 ou à ± 1. Dans le premier cas, il émettra une radiation correspondant à des vibrations lumineuses rectilignes parallèles au champ, dans le second une radiation correspondant à des vibrations circulaires perpendiculaires au champ. On doit s'attendre dès lors que, conformément aux observations faites par Zeeman dès 1896, les raies spectrales se divisent en composantes présentant ces deux sortes de polarisations quand elles sont émises au sein d'un champ magnétique. Or si, à chaque valeur des quantiques k et j il correspond une fréquence de précession particulière, on doit s'attendre aussi que le nombre des composantes magnétiques d'une raie et les écarts établis par le champ

entre ces diverses composantes soient déterminés par les valeurs k et j des termes spectraux dont elle est une combinaison. C'est effectivement ce que l'expérience a donné, toutes les fois que les écarts établis par le champ entre les composantes magnétiques de chacune des composantes naturelles d'une raie complexe étaient petits par rapport aux écarts de ces composantes naturelles. On a obtenu un accord complet entre les prévisions de la théorie et les observations en attribuant aux quantiques internes j les *valeurs* absolues données dans le tableau suivant :

Termes...	n S	n P		n D		n F		...
$l = k - \frac{1}{2}$.	0	1		2		3		...
j........	$s = \frac{1}{2}$	$1 - \frac{1}{2}$	$1 + \frac{1}{2}$	$2 - \frac{1}{2}$	$2 + \frac{1}{2}$	$3 - \frac{1}{2}$	$3 + \frac{1}{2}$	...

en posant d'autre part que, dans un champ d'intensité H, la fréquence ω_H du mouvement de précession du moment résultant de l'électron est $g.\omega_L$, les quantités g et ω_L étant données par les formules :

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \qquad \omega_L = \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon}{2\mu c} \cdot H$$

dues respectivement à Landé et à Larmor. Les fréquences ν et les polarisations de toutes les composantes magnétiques d'une raie $\nu_0 = \frac{W_{nkj} - W_{n'k'j'}}{h}$ sont en effet celles que donnent la formule $\nu = \nu_0 + \omega_L (m_j . g_{kj} - m_{j'} . g_{k'j'})$ et la règle de sélection $\Delta m = \pm 1$ ou 0. C'est ainsi en particulier qu'on retrouve immédiatement les composantes magnétiques des raies de la série principale des alcalins (*fig.* 15).

10. La signification mécanique du quantique interne j étant déterminée, ainsi que les valeurs qu'il convient de lui attribuer, il ne restait plus qu'à évaluer l'effet des variations du moment angulaire résultant $\mathcal{J} = j \cdot \frac{h}{2\pi}$ de l'électron sur la valeur de l'énergie de l'atome. Mais pour cela il fallait fixer d'abord les valeurs des moments angulaires de translation orbitale et de rotation dont le moment angulaire $\mathcal{J}$ est la résultante; il fallait déterminer en outre les valeurs des moments magnétiques qui correspondent à ces moments angulaires. C'est encore l'étude du phénomène de Zeeman qui a permis de répondre à ces questions. Mais ce sont précisément les résultats auxquels on a abouti qui ont déterminé la crise de la théorie de Bohr.

La fréquence $\omega_H = g \cdot \frac{H}{2\pi} \cdot \frac{\varepsilon}{2\mu c}$ de la précession du moment angulaire résultant de l'électron autour de l'axe d'un champ magnétique H doit être en effet le produit par $\frac{H}{2\pi}$ du rapport $\frac{\mathcal{M}_j}{\mathcal{J}}$ du mo-

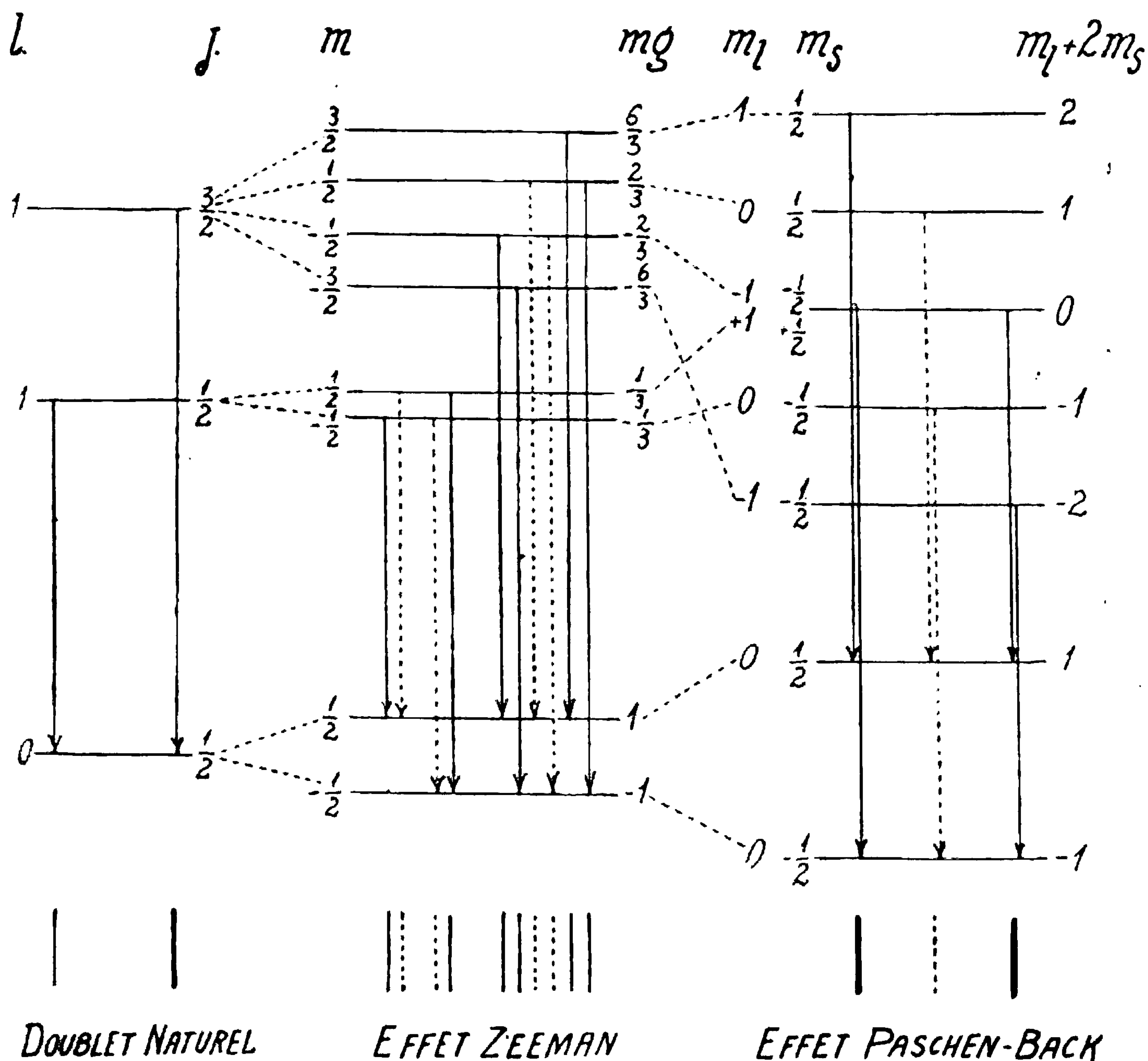


Fig. 15. — Décomposition des termes nS et nP des alcalins sous l'influence des champs magnétiques. — Effet Zeeman des raies de leurs séries principales. (Les lignes ponctuées correspondent aux raies polarisées parallélement au champ.)

ment magnétique résultant $\mathfrak{M}_j$ de l'électron à son moment angulaire résultant $\mathcal{J}$, de sorte que l'on doit avoir $\frac{\mathfrak{M}_j}{\mathcal{J}} = g\frac{-\varepsilon}{2\mu c}$. Or, pour retrouver la valeur obtenue par Landé pour le facteur g, il a fallu introduire les hypothèses suivantes. Le moment angulaire de la translation orbitale de l'électron qui intervient effectivement dans le moment résultant $\mathcal{J}$ n'est pas $\mathcal{L} = \left(l + \frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}$, mais $\mathcal{L} = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$; il lui correspond un moment magnétique $\mathfrak{M}_L = \mathcal{L} \cdot \frac{-\varepsilon}{2\mu c}$. Le moment angulaire de la rotation de l'électron, auquel se réduit le moment résultant quand $l = 0$, est $\mathcal{S} = \sqrt{s(s+1)}\frac{h}{2\pi}$, s étant un nombre quantique, égal toujours à $\frac{1}{2}$, qui s'ajoute au quan-

tique azimutal effectif $l = k - \frac{1}{2}$ ou s'en retranche pour donner le quantique interne j; il lui correspond un moment magnétique $\mathfrak{M}_s = 2\mathfrak{S} \cdot \frac{-\varepsilon}{2\mu c}$. Le moment angulaire résultant de l'électron $\mathfrak{J} = \mathfrak{L} \cos(\mathfrak{L}, \mathfrak{J}) + \mathfrak{S} \cos(\mathfrak{S}, \mathfrak{J})$ n'est pas défini exactement par la condition $\mathfrak{J} = j \cdot \frac{h}{2\pi}$; bien que sa composante parallèle au champ magnétique doive être toujours $\mathfrak{J}_{H} = m \cdot \frac{h}{2\pi}$, il est tel que $\mathfrak{J} = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}$.

Ces hypothèses sont évidemment peu conformes aux conceptions primitives de Bohr. Mais, si on les adopte, on obtient immédiatement pour le rapport $\frac{\mathfrak{M}_j}{\mathfrak{J}}$ du moment magnétique au moment angulaire résultant de l'électron la valeur désirée $g \cdot \frac{\varepsilon}{2\mu c}$. On a, en effet, $\mathfrak{M}_j = [\mathfrak{L} \cos(\mathfrak{L}, \mathfrak{J}) + 2\mathfrak{S} \cos(\mathfrak{S}, \mathfrak{J})] \frac{\varepsilon}{2\mu c} = [\mathfrak{J} + \mathfrak{S} \cos(\mathfrak{S}, \mathfrak{J})] \frac{\varepsilon}{2\mu c}$; et, comme $\cos(\mathfrak{S}, \mathfrak{J}) = \frac{\mathfrak{J}^2 + \mathfrak{S}^2 - \mathfrak{L}^2}{2\mathfrak{S}\mathfrak{J}}$, il suffit de remplacer $\mathfrak{J}^2$, $\mathfrak{S}^2$, $\mathfrak{L}^2$ par leurs valeurs pour retrouver l'expression du facteur g de Landé.

On retrouve aussi les lois de la structure des raies des alcalins et des ions alcalinoïdes, ainsi que celles de la structure des raies de l'hydrogène et de l'Hélium ionisé. Pour ce qui concerne ces dernières, on trouve immédiatement que la variation relativistique de la masse de l'électron a pour effet de transformer chacun des niveaux d'énergie $W_n = -N^2 \cdot \frac{Rch}{n^2}$ en n niveaux donnés par l'expression :

$$W_{nl} = W_n - \alpha^2 \cdot N^4 \cdot \frac{Rch}{n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

Il suffit de remplacer dans la formule de Sommerfeld le facteur $k = 1, 2, 3, \ldots, n$ par le facteur $l + \frac{1}{2}$ adopté maintenant pour définir le moment angulaire de la translation orbitale de l'électron. Mais pour trouver les vraies valeurs des niveaux d'énergie de l'électron, il faut tenir compte en outre de la précession, de fréquence ω_j, de son moment magnétique intrinsèque $\mathfrak{M}_s = \frac{-\varepsilon}{2\mu c} \cdot 2\mathfrak{S}$. Or, le champ magnétique engendré par le déplacement de cet électron, dans le champ électrique de la masse nucléaire $N\varepsilon$ étant $H' = \frac{N\varepsilon}{\mu c r^3} \cdot \mathfrak{L}$, la fréquence de la précession est $\omega_j = \frac{N\varepsilon^2}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r^3} \frac{\mathfrak{L}}{2\pi}$ (Thomas, Frenkel,

1926), $\overline{\frac{1}{r^3}}$ étant la valeur moyenne, égale à $\frac{4\pi^2}{h^2} \cdot \frac{2\mu^2 e^2}{\varepsilon^2} \cdot \alpha^2 \frac{N^3}{n^3}$ $\frac{1}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}$ de l'inverse du cube de la distance r de l'électron au noyau. Pour chaque valeur du quantique interne j, l'énergie de l'électron est dès lors $W_{nlj} = W_{nl} + 2\pi\omega_j \cdot \mathcal{S} \cos(\mathcal{S} \cdot \mathcal{L})$, ou, comme $\mathcal{L}\mathcal{S} \cos(\mathcal{S} \cdot \mathcal{L}) = \frac{1}{2}(\mathcal{J}^2 - \mathcal{L}^2 - \mathcal{S}^2)$.

$$W_{nlj} = W_{nl} + \alpha^2 \cdot N^4 \cdot \frac{Rch}{n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}$$

Il suffit de combiner cette formule (Helsenberg et Jordan, 1926) avec la précédente et d'y faire $s = \frac{1}{2}$ et $l = j \mp \frac{1}{2}$ pour retrouver les niveaux d'énergie donnés par la formule de Sommerfeld. L'expression que l'on obtient :

$$W_{nlj} = -N^2 \cdot \frac{Rch}{n^2} + \alpha^2 \cdot N^4 \cdot \frac{Rch}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)$$

a en effet la même valeur pour le niveau $W_{nl'j'}$ de quantiques l' et $j' = l' - \frac{1}{2}$ que pour le niveau W_{nlj} de quantiques $l = l' - 1$ et $j = l + \frac{1}{2}$; (*fig.* 16) : et cette valeur est précisément celle que la formule de Sommerfeld donnait pour le niveau W_{nk}.

Mais comme les passages d'un niveau W_{nlj} à un niveau $W_{n'l'j'}$ doivent satisfaire à la règle de séleetion $\Delta j = \pm 1$ ou 0, on s'explique maintenant que les passages des niveaux W_{nk} aux niveaux $W_{n'k'}$ donnés par la formule de Sommerfeld paraissent possibles, non seulement quand $\Delta k = \pm 1$, mais encore quand $\Delta k = O$. Etant donné d'ailleurs qu'un état de quantique j peut être réalisé de $2j + 1$ manières, correspondant à autant d'orientations différentes du moment résultant de l'électron, on doit s'attendre que les passages $W_{nlj} \rightarrow W_{n'l'j'}$ qui donneront lieu aux raies les plus intenses seront ceux qui se feront entre les états des quantiques j les plus élevés. C'est en effet ce que donne l'expérience.

La structure des raies des alcalins et des ions alcalinoïdes s'interprète de la même façon. Les niveaux d'énergie $W_{nlj} = \frac{Rch}{(n-\delta)^2} \cdot N_e^2$ qui correspondent aux diverses orbites $(n, l,)$ de l'électron extérieur de ces atomes ou de ces ions peuvent être représentés en effet à partir de la formule de Heisenberg et Jordan. Il suffit d'y remplacer le facteur N^4 qui correspond à la charge nucléaire $N\varepsilon$ par un facteur correspondant à cette charge réduite par *l'effet d'écran* de l'amas électronique intérieur. Si, en particulier, il s'agit de termes correspondant à des orbites extérieures

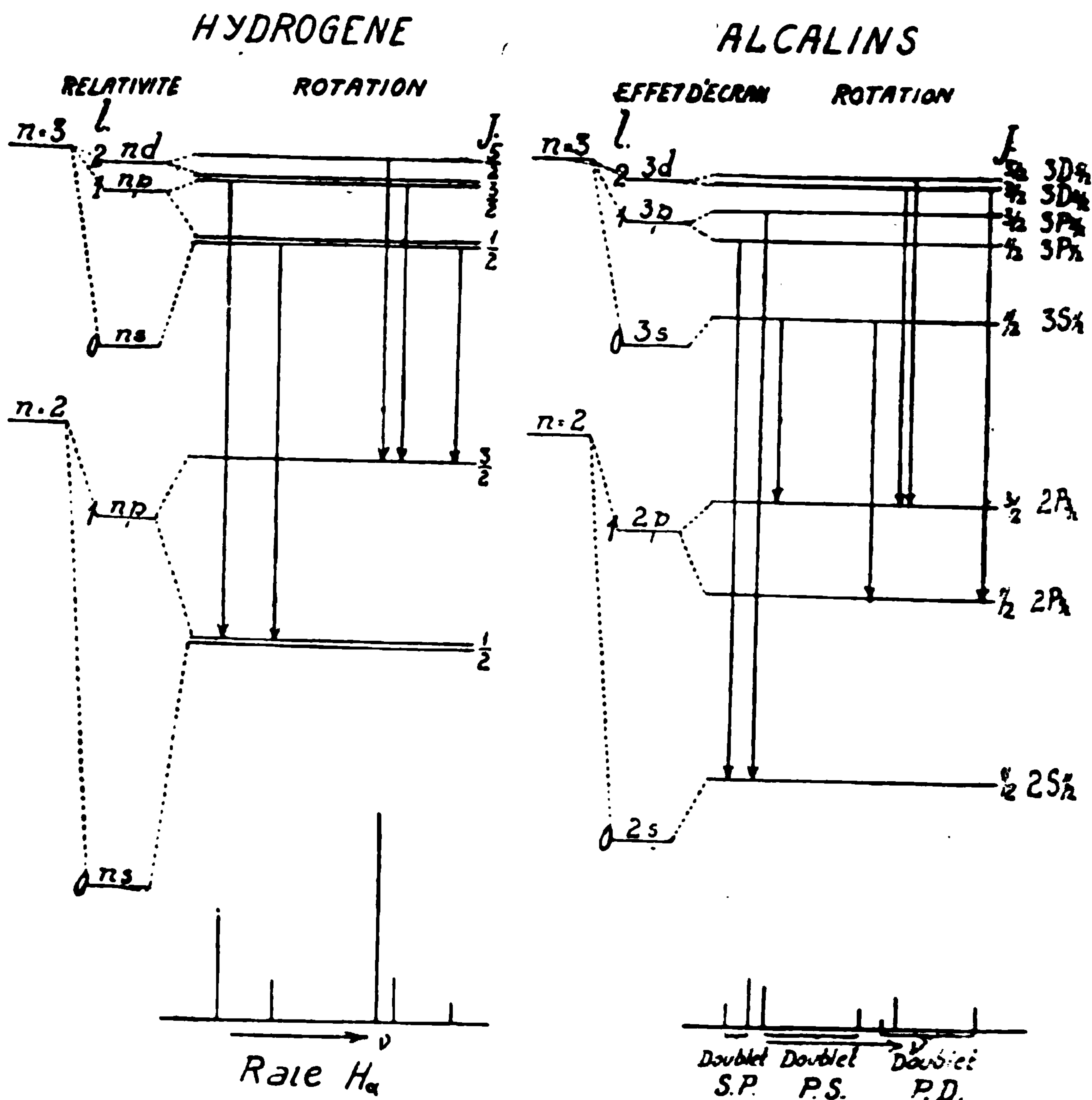


Fig. 16. — Décomposition des termes de l'hydrogène et des alcalins par les effets de relativité, d'écran et de rotation. — Structure des raies résultant de cette décomposition.

tout entières à cet amas, il suffira de remplacer le facteur N^4 par le facteur N_e^4, N_e étant égal à 1, à 2, à 3, ... suivant qu'il s'agit de termes appartenant à un atome neutre A, ou à des ions alcalinoïdes A^+, A^{++}, ... Si, au contraire, il s'agit de termes correspondant à des orbites plongeantes, on tiendra compte du fait que l'électron décrit la partie intérieure de son orbite sous l'influence d'une charge $N_i e$ plus grande que la charge $N_e . \varepsilon$, et que le temps qu'il met à décrire cette boucle intérieure de son orbite est à la durée totale d'une révolution complète dans le rapport $\frac{N_e^2}{N_i}$; on remplacera alors le facteur N^4 par le facteur $N_i^2 . N_e^2$. Dans tous les cas, à chaque orbite (n, l) de quautique $l > 0$, il doit correspondre deux niveaux d'énergie, différant de $\Delta W = \alpha^2 . N_e^4 \frac{Rch}{n^3 l(l+1)}$ ou de $\Delta W = \alpha^2 . N_i^2 N_e^2$

$\frac{Rch}{n^3 l(l+1)}$, dont le plus profond doit être celui du quantique interne j le plus petit $\left(j = l - \frac{1}{2}\right)$. Comme d'ailleurs les différences entre les différents niveaux W_{nl} qui correspondent à un même quantique principal n dépendent non seulement de la variation relativistique de la masse de l'électron, mais encore de l'effet d'écran de l'amas électronique intérieur, aucun des termes W_{nlj} ne sera confondu en général avec un autre. On retrouve ainsi toutes les caractéristiques de la distribution des termes des alcalins et des ions alcalinoïdes, tels qu'ils sont donnés par l'expérience.

Mais si telle est l'origine de la structure complexe des spectres hydrogénoïdes ou alcalinoïdes, on doit s'attendre que cette structure complexe disparaisse quand ces atomes sont sonmis à l'action d'un champ magnétique suffisamment intense. Si en effet l'action du champ sur chacun des moments magnétiques $\mathfrak{M}_l$ et $\mathfrak{M}_s$ de l'électron est beaucoup plus forte que leurs actions mutuelles, on doit s'attendre que le moment angulaire $\mathcal{L}$ tourne autour de l'axe du champ avec la fréquence $\omega_L = \frac{H}{2\pi} \cdot \frac{\mathfrak{M}_L}{\mathcal{L}} = \frac{H}{2\pi} \cdot \frac{-\varepsilon}{2\mu c}$, le moment angulaire $\mathcal{S}$ avec la fréquence double $2\omega_L = \frac{H}{2\pi} \cdot \frac{\mathfrak{M}_s}{\mathcal{S}} = \frac{H}{2\pi} \cdot \frac{-2\varepsilon}{2\mu c}$. On ne peut donc plus attribuer à l'électron un moment angulaire résultant ayant une grandeur fixe $\mathcal{J}$. Mais de même que dans un champ faible, le moment résultant s'orientait de façon que sa composante parallèle au champ soit $\mathcal{J}_H = m \cdot \frac{h}{2\pi}$, on doit considérer que les deux moments $\mathcal{L}$ et $\mathcal{S}$ s'orientent maintenant de façon que leurs composantes parallèles au champ soient respectivement :

$$\mathcal{L}_H = m_l \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad \mathcal{S}_H = m_s \cdot \frac{h}{2\mu}$$

m_l et m_s étant deux quantiques magnétiques capables de prendre les valeurs : $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$ et $m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$. A chaque état stationnaire n, l, m_l, m_s, il correspondra dès lors un niveau d'énergie $W = W_{nl} + \omega_L (m_l + 2m_s)h$. Et comme les seuls passages possibles d'un état stationnaire à un autre doivent satisfaire aux règles de sélection $\Delta m_l = \pm 1$ ou 0 et $\Delta m_s = 0$, l'ensemble des raies qui, en l'absence du champ, correspondait à des passages de l'électron d'une orbite n_l à une orbite $n'_{l'}$, doit être remplacé par les trois raies $\nu_0 = \frac{W(n.l) - W(n'.l')}{h}$ et $\nu = \nu_0 \pm \omega_L$ (triplet normal de Lorentz). C'est en effet ce que l'on observe, dans le cas de l'hydrogène aussi bien que dans le cas des alcalins, dès que le champ a une intensité telle qu'il pourrait établir entre les composantes magnétiques de chacune des composantes naturelles d'une raie des écarts plus grands que les écarts de ces composantes naturelles (*fig.* 15). L'ensemble de ces composantes

naturelles ne donne plus en tout que les trois composantes magnétiques prévues par la théorie : c'est le phénomène de Paschen-Back (1912).

Que le champ magnétique soit intense ou faible, on doit s'attendre d'ailleurs que la composante parallèle au champ du moment angulaire d'un atome d'hydrogène ou d'un atome alcalin dans son état normal ($n=1$, $l=k-\frac{1}{2}=0$) se réduise à $\mathfrak{S}_H = m_s \cdot \frac{h}{2\pi} = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$. On doit s'attendre par conséquent que la composante parallèle au champ de son moment magnétique $\mathfrak{M}_{S_H} = 2\mathfrak{S}_H \cdot \frac{-\varepsilon}{2\mu c}$ soit égale à plus ou moins un « *magnéton de Bohr* » $\mathfrak{M}_0 = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{\varepsilon}{2\mu c}$. C'est en effet ce qui a été trouvé : par Taylor (1926) dans le cas des atomes alcalins, par Phipps et Taylor (1927) dans le cas de l'hydrogène, au moyen d'un procédé indiqué en 1921 par Stern et Gerlach. On fait passer un faisceau de rayons atomiques limité par un système de fentes parallèles étroites entre les pièces polaires d'un électro-aimant donnant un champ aussi peu uniforme que possible. Dans ces conditions les trajectoires des atomes doivent être déviés par une force égale au produit $\mathfrak{M}_H \cdot \frac{dH}{dz}$ de la composante $\mathfrak{M}_H$ de leur moment magnétique suivant la direction z du champ et du taux $\frac{dH}{dz}$ de la variation du champ suivant cette direction. Or, en recevant le faisceau des rayons atomiques sur un écran normal à sa direction moyenne, on a trouvé que sa trace est constituée par *deux* taches linéaires, distribuées symétriquement de part et d'autre de la trace rectiligne obtenue en l'absence du champ et éloignées de celle-ci de la distance qui convient si la composante parallèle au champ du moment magnétique des atomes étudiés équivaut à un magnéton de Bohr (*fig.* 17.).

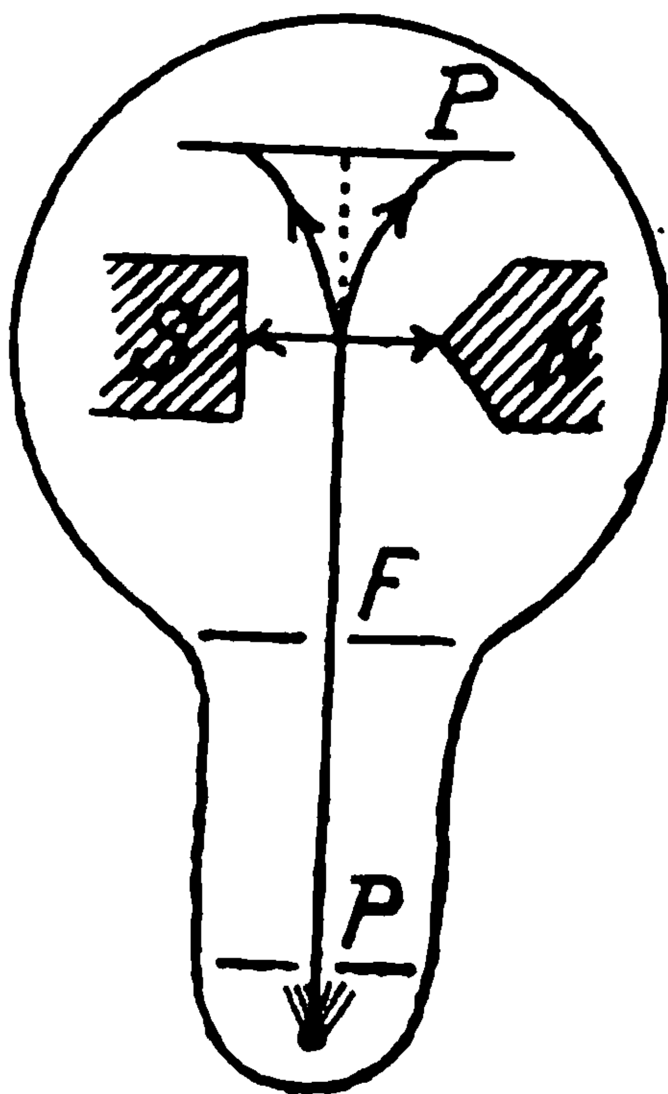


Fig. 17. — Schéma de l'expérience de Gerlach et Stern.

11° *La figure statistique de l'atome et la mécanique ondulatoire.* — La justification des hypothèses auxquelles avait conduit la considération de l'électron tournant paraît donc aussi complète qu'on pouvait le désirer. Mais il y a lieu de se demander si l'adoption de ces hypothèses n'oblige pas à abandonner la conception des orbites stationnaires dont on est parti. Il est en effet assez difficile de comprendre pourquoi le moment angulaire de la translation orbitale d'un électron décrivant une orbite n_k doit être pris égal à $\left(l + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{h}{2\pi}$, avec $l = 0, 1, 2, \ldots\ldots, (n-1)$ et non à $k \cdot \frac{h}{2\pi}$, avec $k = 1, 2, \ldots\ldots, n$. On comprend encore plus difficilement que la contribution de ce moment au moment résultant de l'atome soit la même que s'il était $\mathcal{L} = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{l(l+1)} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}}$, que par conséquent elle soit nulle quand $l = 0$. Le seul moyen de lever la difficuté est d'admettre que ni le moment angulaire $\left(l + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{h}{2\pi}$, ni le moment $\mathcal{L}$ ne représentent le moment angulaire de translation d'un électron pris à un instant donné dans un état stationnaire d'énergie donnée, mais la *moyenne statistique*, de tous ceux qui, pour le même état stationnaire, correspondent à toutes les orientations possibles des orbites, aux divers sens dans lesquels elles peuvent être parcourues, aux diverses positions que l'électron peut occuper sur elles. C'est d'ailleurs tout ce qu'exige l'interprétation des données de l'expérience. Dans l'expérience de Stern et Gerlach, on n'a pas affaire en effet à un atome isolé pris à un instant donné, mais à tout un ensemble d'atomes, dont chacun est soumis à l'action déviatrice du champ magnétique pendant un temps très long par rapport à la durée des processus intra-atomiques élémentaires. Etant donné d'ailleurs que, d'après la conception du rayonnement par quanta, un même électron n'émet qu'une radiation à la fois parmi toutes celles qui composent le spectre de l'atome auquel il est lié, les moments $\mathcal{L}$. $\mathcal{S}$. $\mathcal{J}$ que l'analyse d'un spectre conduit à attribuer à l'électron d'un atome d'hydrogène dans chacun de ses états stationnaires ne se rapportent pas davantage à un atome isolé pris à un instant donné, mais, soit à un ensemble d'atomes, soit à un ensemble de phases successives de la vie d'un atome.

12° La contradiction entre la conception des orbites stationnaires et les données de l'expérience étant ainsi éliminée moyennant l'attribution aux moments $\mathcal{L}$. $\mathcal{S}$. $\mathcal{J}$ d'une signification purement *statistique*, il reste encore à expliquer pourquoi les valeurs de ces moments sont $\mathcal{L} = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, $\mathcal{S} = \sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, $\mathcal{J} = \sqrt{j(j+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, et non pas celles $\mathcal{L} = k \cdot \frac{h}{2\pi}$, $\mathcal{S} = s \cdot \frac{h}{2\pi}$, $\mathcal{J} = j \cdot \frac{h}{2\pi}$ que donnerait le Principe de Correspondance. C'est ce qn'ont fait les théoriciens, qui,

à la suite de L. de Broglie, ont créé la *mécanique ondulatoire.* Ils ont montré que, si les conditions fournies par le Principe de Correspondance ne sont valables en toute rigueur que pour les très grandes valeurs des nombres quantiques, c'est que la notion d'orbite électronique n'a pas plus de sens, quand il s'agit d'orbites de petites dimensions correspondant à des nombres quantiques petits, que la notion de rayon lumineux quand il s'agit de rayons courbes ayant un rayon de courbure du même ordre de grandeur que la longueur λ des ondes qu'ils propagent. Dans un milieu assez peu homogène pour imposer une telle courbure aux rayons d'un faisceau lumineux, celui-ci ne pourrait se propager sans que chacun des rayons qui le composent s'épanouisse en tout un système de rayons diffractés, de sorte qu'il serait impossible d'assigner à chacun de ces rayons une trajectoire particulière déterminée. A la considération des rayons il faudrait substituer alors celle des ondes dont les rayons lumineux marquent, dans les conditions ordinaires, les directions de propagation. Or, de même qu'un faisceau lumineux, un faisceau de rayons atomiques ou électroniques peut s'épanouir aussi par diffraction quand il se propage dans un milieu non homogène; si on le reçoit sur un réseau à mailles suffisamment serrées, il donne lieu par diffraction à des phénomènes d'interférences analogues aux interférences lumineuses (G. P. Thomson, Rupp, 1928) comme si des vibrations de fréquences déterminées étaient associées aux particules matérielles en mouvement. Ainsi que l'avait prévu L. de Broglie (1924), tout se passe comme si, à une particule de masse μ et d'énergie E se déplaçant avec la vitesse v, était associée une vibration de fréquence $\nu = \frac{E}{h}$ se propageant avec la vitesse $V = \frac{h\nu}{\mu v}$. Mais s'il en est ainsi, la longueur d'onde $\lambda = \frac{1}{\nu}\frac{V}{} = \frac{h}{\mu v} = \frac{7.28}{v}$, qui correspond aux vibrations associées à un électron décrivant l'orbite normale $\left(n = 1,\ l = k - \frac{1}{2} = 0\right)$ de l'atome d'hydrogène ($v = 3.10^{10}.7,29.10^{-3}$) doit être $\lambda = 3,3.10^{-8}$, soit 3 fois le diamètre $2a = 1,1.10^{-8}$ de cette orbite. De même donc que l'*optique des rayons lumineux* doit être remplacée par l'*optique ondulatoire* quand interviennent les phénomènes de diffraction, la *mécanique des orbites électroniques* doit être remplacée par une *mécanique ondulatoire* pour la détermination de la figure exacte de l'atome.

La figure de l'atome qu'une mécanique construite sur le modèle de l'optique ondulatoire peut permettre de déterminer ne saurait être d'ailleurs sa figure à un moment donné, mais la moyenne de celles qu'il peut avoir dans un état stationnaire donné. Les expériences sur l'effet photoélectrique et sur la diffusion des rayons X par les électrons (effet Compton) ont montré en effet que, conformément aux idées introduites par Einstein (1905), l'émission d'un quantum $h\nu$ d'une radiation de fréquence ν consiste en l'émission

l'une sorte de *corpuscule de lumière* de masse $\mu = \frac{h\nu}{c^2}$ se déplaçant avec la vitesse $v = \frac{h\nu}{\mu c} n$ dans un milieu d'indice n. Dans ces conditions, l'onde sphérique émise par une source lumineuse de très petites dimensions n'est pas autre chose que le lieu des points atteints au même instant par l'ensemble des corpuscules de lumière ou *photons* lancés simultanément dans les différentes directions par l'ensemble des particules de la source; et c'est la densité de ces photons aux différents points de l'onde qui détermine la distribution de l'intensité lumineuse entre ces différents points. Il est clair d'après cela que, si l'on avait affaire à une source réduite à une seule particule, capable d'émettre seulement un photon à la fois, l'intensité en chaque point de l'onde représenterait seulement la fréquence plus ou moins grande avec laquelle, au cours du temps, cette particule enverrait un photon au point considéré. Si donc on traite l'onde de L. de Broglie associée à l'électron de l'atome d'hydrogène de la même façon que l'onde lumineuse associée à un photon, il est évident que la distribution de l'intensité en chaque point de cette onde donnera seulement la fréquence plus ou moins grande avec laquelle ce point peut être occupé par l'électron, ou autrement dit la densité électronique dans la figure moyenne statistique de l'atome d'hydrogène.

13° C'est cette figure statistique que Schrœdinger (1926) est arrivé à déterminer, en négligeant, il est vrai, les effets de la rotation de l'électron et de la variation relativistique de sa masse. Il lui a suffi, pour cela, d'introduire dans l'équation :

$$\Delta u - \frac{1}{V^2} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0,$$

qui détermine les élongations u des vibrations se propageant dans un espace à trois dimensions, la vitesse de propagation $V = \frac{h\nu}{\mu v}$ que doivent avoir les vibrations de chaque fréquence $\nu = \frac{E}{h}$ associées à l'électron; de poser d'autre part que les seules solutions acceptables de cette équation sont celles qui donnent à l'*intensité* des ondes propagées des valeurs finies et bien déterminées en tout point.

L'énergie potentielle d'un électron, d'énergie totale $E = \mu c^2 + W$ (1), gravitant autour d'un noyau de charge $N\varepsilon$ étant $U = \mu c^2 - \frac{N\varepsilon^2}{r}$ quand il est à la distance r du noyau, Schrœdinger montra d'abord que l'amplitude ψ des vibrations $u = \psi . e^{i2\pi\nu t}$ de fréquence $\nu = \frac{E}{h}$ qui lui sont associées doit satisfaire à l'équation :

(1) La quantité μc^2 est l'énergie intrinsèque qui, d'après la théorie de la relativité, revient à l'électron en vertu de sa masse μ.

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(W + \frac{\varepsilon^2}{r}\right)\psi = 0 \text{ (1)}$$

Il trouva alors que les seules solutions acceptables de cette équation sont celles qui correspondent aux valeurs $W_n = -N^2 . \frac{Rch}{n^2}$ de la partie variable W de l'énergie de l'électron, c.-à-d. précisément aux valeurs déjà obtenues par Bohr pour les états stationnaires de l'atome. Il montra ensuite que, pour chacun de ces états stationnaires, l'amplitude ψ des ondes de L. de Broglie en chaque point de colatitude θ et de longitude φ d'une sphère de rayon r (*fig.* 18), est donnée par une expression de la forme :

$$\psi_{nlm} = R_{nlm} . e^{im}$$

où R_{nlm} est une fonction bien déterminée de la distance r et de la

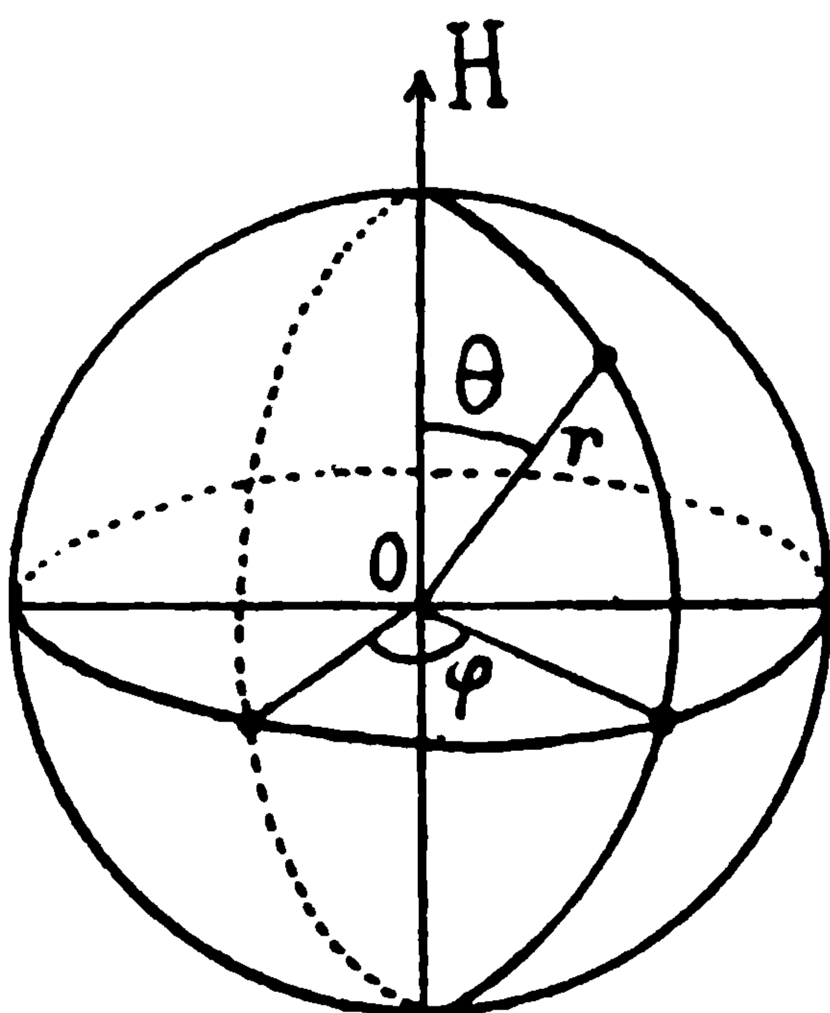


Fig. 18.

colatitude θ, ainsi que de trois nombres entiers $n.l.m$ représentant respectivement : le quantique principal de Bohr n, le quantique azimutal effectif $l = k - \frac{1}{2}$ et le quantique magnétique correspondant m_l. Pour chaque valeur $n = 1.2.3...$ du nombre entier n qui détermine l'énergie W_n de l'état stationnaire considéré, les paramètres l

(1) Etant donné en effet que la force vive de l'électron est $\frac{1}{2}\mu v^2 = E - U = W + \frac{N\varepsilon^2}{r}$, la quantité $\frac{1}{V^2} = \frac{\mu^2 v^2}{h^2 v^2}$ est $\frac{1}{V^2} = \frac{2\mu}{h^2 v^2}\left(W + \frac{N\varepsilon^2}{r}\right)$. Si d'autre part on représente les ondes de fréquence $\nu = \frac{E}{h}$ par l'expression $u = \psi . e^{i2\pi\nu t}$, ce qui revient à les représenter par un vecteur tournant avec la vitesse angulaire $2\pi\nu$, on a $\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \Delta\psi . e^{i2\pi\nu t}$ et $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -4\pi^2\nu^2 . \psi e^{i2\pi\nu t}$. Il suffit de substituer ces expressions dans l'équation des ondes et de diviser par le facteur commun $e^{i2\pi\nu t}$ pour obtenir l'équation de Schrœdinger.

et m peuvent prendre en effet les valeurs $l = 1, 2, \ldots\ldots, (n-1)$ et $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$.

Pour déterminer la figure statistique de l'atome dans chacun de ses états stationnaires, il ne restait plus qu'à évaluer l'intensité des ondes de L. de Broglie en chaque point de l'espace entourant le noyau. Comme l'amplitude ψ_{nlm} était une quantité imaginaire, Schrœdinger posa que l'intensité cherchée devait être le produit $\psi\bar{\psi}$ (1) de l'amplitude ψ_{nlm} par la quantité imaginaire conjuguée $\bar{\psi}$. La densité électrique en chaque point devait être donnée dès lors par le produit $\varepsilon.\psi.\bar{\psi}$, ou, ce qui revient au même, par le produit $\varepsilon.\, u\bar{u}$, $\bar{u}$ étant de même l'imaginaire conjuguée de $u = \psi \,.\, e^{i2\pi\nu t}$. Schrœdinger trouva ainsi que, pour chaque valeur du quantique principal n, la densité électrique en chaque point peut avoir n valeurs différentes correspondant aux n valeurs possibles du quantique l. C'est ce que montre la figure 19 qui donne pour chaque distance r la charge électrique totale $\varepsilon\psi \,.\, \bar{\psi} \,.\, 4\pi r^2$ distribuée sur l'ensemble de la surface de la sphère du rayon r correspondant.

Dans tous les cas, la figure statistique de l'atome se présente comme un nuage continu de charges électriques distribuées autour du noyau. Mais la symétrie de la distribution n'est pas la même suivant que le quantique l est égal à 0 ou plus grand que zéro. Dans le premier cas ($l = 0$), la distribution des charges est la même dans toutes les directions rayonnant autour du noyau. Aucun sens de circulation des électrons ne se trouvant alors en moyenne privilégié, on s'explique immédiatement que dans ce cas la moyenne statistique des moments angulaires de translation de l'électron soit nulle. Et comme il en est ainsi quand l'atome se trouve dans son état normal, ($n = 1$, $l = 0$), on trouve qu'il doit se comporter à l'égard de son entourage comme un ***système statique*** agissant de la même façon dans toutes les directions, sans qu'il soit nécessaire de recourir aux hypothèses introduites par Lewis et Langmuir.

Dans les cas, au contraire, où le quantique l est plus grand que zéro, la distribution des charges dans le nuage de Schrœdinger n'a plus la symétrie d'une sphère, mais seulement une symétrie de révolution autour de l'axe polaire $\theta = 0$. Dans ces conditions, les moments des quantités de mouvement de toutes les particules du nuage de Schrœdinger ont une résultante $\mathcal{L} = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, dont la projection sur la direction de l'axe polaire est $\mathcal{L}_H = m_l \cdot \frac{h}{2\pi}$ et à laquelle correspond un moment magnétique $\mathfrak{M}_H = \frac{-\varepsilon}{2\mu c} \cdot \mathcal{L}_H$. (L. Brillouin, 1929). Il y a alors, pour la circulation des charges

(1) L'amplitude imaginaire $\bar{\psi}$ représente en effet le produit de l'amplitude réelle R par la quantité $e^{im\varphi}$, où $m\varphi$ représente la phase initiale de la vibration. L'amplitude imaginaire conjuguée $\bar{\psi}$ étant le produit de l'amplitude R par la quantité $e^{im\varphi}$, le produit $\psi\,\bar{\psi}$ est égal au carré R^2 de l'amplitude réelle et mesure bien l'intensité.

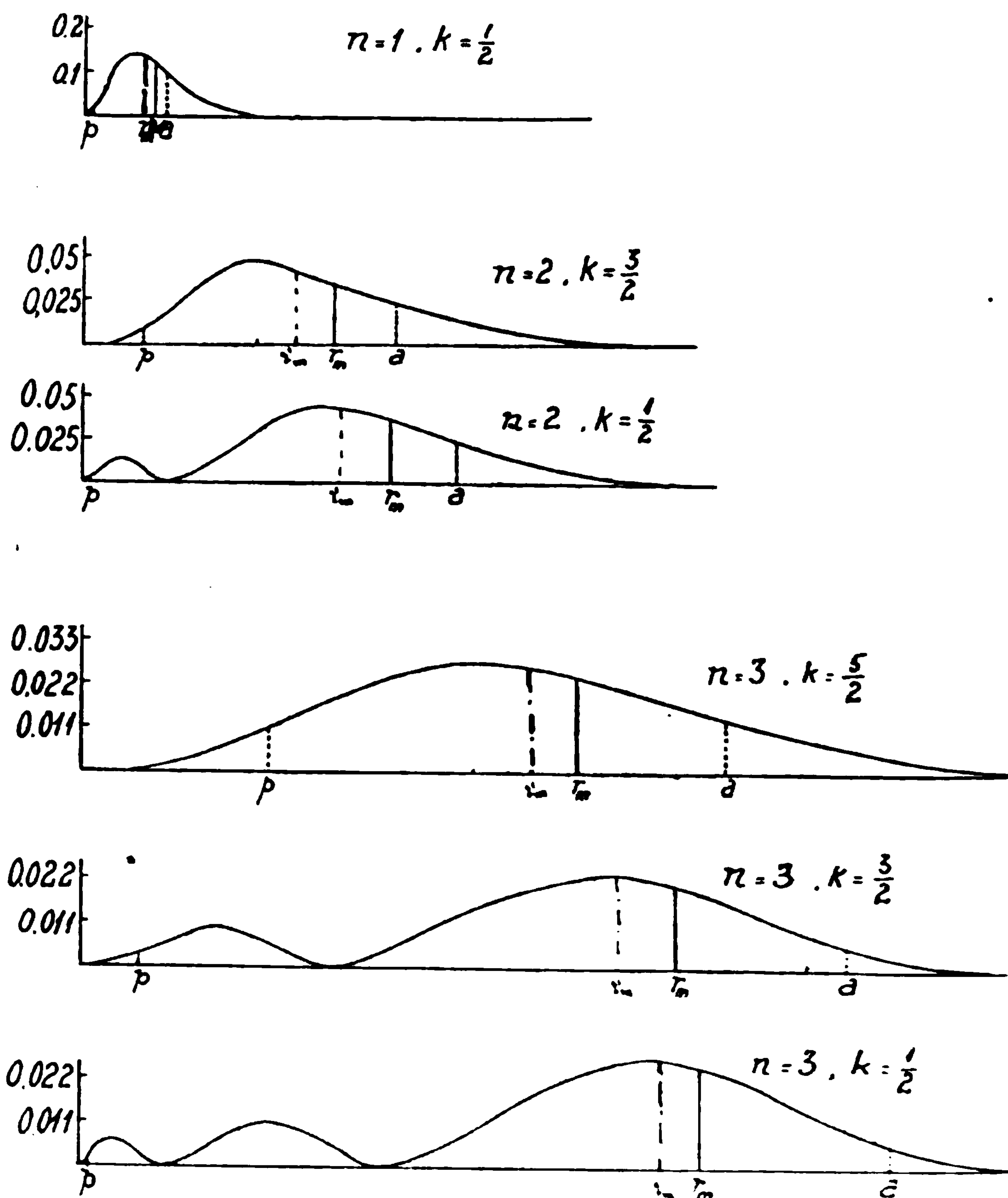


Fig. 19. — Distribution des densités dans le nuage de Schrœdinger. Les droites *a* et *p* marquent les distances aphélie et périhélie des orbites de Bohr; r_m et r'_m les distances moyennes de l'électron au noyau d'après la mécanique ondulatoire et d'après la théorie des orbites.

électriques, un mode privilégié qui correspond à leur rotation autour de l'axe polaire, de sorte qu'en moyenne tout se passe comme si le nuage de Schrœdinger était le siège de courants d'intensité constante circulant autour de cet axe. En l'absence d'un champ extérieur, cet axe n'a pas, il est vrai, de direction déterminée, mais si par exemple l'atome est soumis à l'action d'un champ magnétique si petit que ce soit, il en acquiert une, celle précisément des lignes de force du champ.

La figure statistique de l'atome dans chacun de ses états stationnaires étant ainsi déterminée, il restait à définir sa figure statistique la plus générale. Or, étant donné que ces états station-

aires ont été établis de la même façon que les modes de vibra-
ions stationnaires des tuyaux sonores ou des cordes vibrantes, tant donné d'autre part que le mode de vibration le plus général l'une corde vibrante ou d'un tuyau sonore est la superposition de ous les harmoniques de ses vibrations stationnaires fondamen-
ales, il était tout indiqué de poser que la densité électrique en haque élément de volume $d\tau$ du nuage de Schrœdinger représen-
ant la figure statistique la plus générale de l'atome est $\varepsilon u \bar{u}$, u et $\bar{u}$ tant respectivement la somme des solutions de l'équation des ndes pour chaque état stationnaire $n.l.m$ et la quantité imagi-
aire conjuguée, c.-à-d. les quantités :

$$u = \sum_{n=1}^{n=\infty} \psi_{nlm} e^{i\frac{2\pi}{h}\mathrm{E}_n t} \quad \text{et} \quad \bar{u} = \sum_{n=1}^{n=\infty} \bar{\psi}_{nlm} e^{-i\frac{2\pi}{h}\mathrm{E}_n t}$$

C'est ce que fit Schrœdinger. Il trouva ainsi que la densité élec-
rique cherchée a pour expression :

$$\rho = 2\varepsilon \sum \mathrm{R}_{nlm} \, . \, \mathrm{R}_{n'l'm'} \cos \left[2\pi \left(\frac{\mathrm{W}_n - \mathrm{W}_{n'}}{h} \right) t + (m - m')\varphi \right]$$

La composante $\mathrm{M}_q = \int q \rho d\tau$ du *moment électrique* du nuage par apport à l'une quelconque q des directions Ox, Oy, Oz étant dès ors :

$$\mathrm{M}_q = 2\varepsilon \sum q_{nlm,\, n'l'm'} \cos \left[2\pi \left(\frac{\mathrm{W}_n - \mathrm{W}_{n'}}{h} \right) t + (m - m')\varphi \right]$$

i $q_{nlm.n'l'm'}$ est mis pour l'intégrale $\int q . \mathrm{R}_{nlm} . \mathrm{R}_{n'l'm'} . d\tau$. Il apparais-
ait ainsi que, sauf dans le cas où la figure statistique de l'atome orrespond à un état stationnaire unique, sa densité et son moment lectrique n'ont pas des valeurs constantes, mais subissent des luctnations dont les fréquences $\nu = \dfrac{\mathrm{W}_n - \mathrm{W}_{n'}}{h}$ sont précisément celles les radiations émises, d'après Bohr, dans le passage de l'atome l'un état stationnaire n à un état stationnaire n'. Or, d'après 'électrodynamique classique, le rayonnement d'un nuage électrisé st déterminé par les valeurs des dérivées par rapport au temps $\dfrac{d^2\mathrm{M}_q}{dt^2}$ des composantes M_q de son moment électrique ; à moins que es composantes de direction ne varient pas avec le temps, à cha-
une de leurs composantes harmoniques il doit correspondre une adiation de la fréquence ν correspondante et d'intensité propor-
ionnelle au carré de l'amplitude de la composante harmonique onsidérée. Il y avait donc lieu de penser que si l'atome ne rayonne as quand il se trouve dans *un* de ses états stationnaires, c'est u'alors le moment électrique de sa figure statistique ne varie pas vec le temps ; que s'il rayonne une radiation de fréquence $= \dfrac{\mathrm{W}_{n'l'm'} - \mathrm{W}_{nlm}}{h}$ quand il passe d'un état stationnaire à un autre, 'est que, dans ces conditions, sa figure statistique correspohd à 'ensemble de ces deux états et que son moment électrique subit

des fluctuations de cette fréquence-là. D'une façon générale il y avait lieu de penser qu'on peut retrouver les lois statistiques du rayonnement de l'atome en posant qu'elles se confondent avec celles que donne l'électrodynamique classique pour le rayonnement du nuage électrisé représentant sa figure statistique. Conformément à ce nouveau Principe de Correspondance, Schrœdinger posa donc que l'intensité de la radiation $\nu = \frac{W_{nlm} - W_{n'l'm'}}{h}$ émise dans le passage de l'atome d'un état stationnaire nlm à un état $n'l'm$ doit être proportionnelle à la somme des carrés des amplitudes $q_{nlm \cdot n'l'm'}$ qui correspondent à la fréquence ν dans les trois composantes de directions du moment électrique statistique de l'atome. Hypothèse qui fut couronnée par le succès le plus complet. D'une part, en effet, il trouva que ces intensités n'étaient différentes de zéro que si les règles de sélection de Bohr, $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 1$ ou 0 étaient satisfaites; quant aux valeurs de ces intensités, elles se trouvèrent d'accord avec les intensités mesurées toutes les fois qu'on pouvait négliger l'influence de la rotation de l'électron et de la variation relativistique de sa masse.

14° Il ne restait plus qu'à introduire la considération de cette double influence. On y est arrivé en cherchant à donner à l'équation des ondes de L. de Broglie une forme qui soit compatible avec les principes de la mécanique relativiste, tout en maintenant la correspondance de la densité électrique en chaque point du nuage de Schrœdinger avec l'intensité des ondes de L. de Broglie en ce point. Dirac (1927-1928) a montré d'abord que, pour satisfaire à cette double condition, il faut substituer à l'équation unique considérée par Schrœdinger un système de quatre équations d'où il résulte que l'électron doit avoir un moment magnétique propre $\mathfrak{M}$, égal précisément à celui qui, d'après Uhlenbeck et Goudsmit, est l'effet de sa rotation. Darwin et J. M. Whittaker ont ensuite interprété ces équations en considérant que les ondes de L. de Broglie propagent, comme les ondes lumineuses et électromagnétiques, une force électrique et une force magnétique, dont les équations de Dirac déterminent les amplitudes. Traitant alors ces amplitudes composantes comme Schrœdinger avait traité l'amplitude ψ des ondes satisfaisant à son équation, on est parvenu à retrouver tous les caractères qu'on avait été amené à attribuer empiriquement à l'atome d'hydrogène pour interpréter les particularités de son rayonnement et de ses propriétés magnétiques.

15° Les difficultés de la théorie primitive de Bohr se trouvent ainsi dissipées. On avait cru un moment qu'elle obligeait d'attribuer à l'atome d'hydrogène normal une symétrie lenticulaire analogue à celle du système solaire et des propriétés variables avec la phase du mouvement de son électron, ce qui rendait difficile l'interprétation de la plupart des faits de la chimie. C'est que dans l'interprétation de ces faits, on faisait intervenir la figure instantanée que la théorie de Bohr attribuait à l'atome et non la figure statistique qu'on peut en déduire en considérant l'ensemble des orbites électroniques qui peuvent correspondre à un même état stationnaire. A la vérité un tel ensemble d'orbites ne conduit

as à une figure statistique tout à fait équivalente à celle que donne ı mécanique ondulatoire. C'est ce que montre la figure 19.

Mais cela n'empêche pas que le modèle atomique de Bohr ne uisse être utilisé comme une représentation approchée de la igure de l'atome. Si, en effet, le nuage de Schwedinger, qui représente sa figure statistique dans ses différents états stationnaires, léborde de part et d'autre la région limitée par les distances périélie (p) et aphélie (a) des orbites de Bohr, on voit que sa densité écroît très rapidement en dehors de ces limites. Le calcul montre 'ailleurs qu'on peut obtenir avec une bonne approximation les ropriétés de l'atome d'hydrogène en substituant au nuage de chrœdinger une couche de charges électriques distribuées sur la urface de la sphère qui divise le nuage en deux parties de même harge électrique totale. La figure 18 montre justement que les rayons $_m$ de cette sphère croissent avec les quantiques n et l des états staionnaires correspondants comme le font les distances moyennes r'_m u noyau d'un électron décrivant les orbites n et $k = l + 1$; la orrespondance deviendrait une coïncidence si k était assez grand our qu'on put identifier k avec $\sqrt{l(l+1)}$. C'est pourquoi, dans ce ui suit, nous utiliserons encore la conception des orbites staionnaires de Bohr, nous réservant d'indiquer, chaque fois que ela sera nécessaire, les corrections que la mécanique ondulatoire blige d'y apporter.

Seconde Partie.

Les atomes à plusieurs électrons.

§ 1. — *L'atome d'hélium et les actions mutuelles des électrons 'un atome.*

16° *L'état normal de l'atome d'hélium.* — Nous avons insisté onguement sur la théorie de l'atome d'hydrogène parce qu'elle st la base sur laquelle a été fondée la théorie de tous les autres tomes. A elle seule cependant, elle ne fournit pas tous les prinipes qu'il a été nécessaire de mettre en œuvre pour déterminer la tructure des atomes qui contiennent plusieurs électrons. En outre e l'action du noyau sur chacun des électrons qui gravitent autour e lui, on avait à tenir compte des actions mutuelles de ces élecons. C'est l'étude du spectre de l'hélium qui a permis de dégager s lois de ces actions mutuelles. Et c'est en étendant à des atomes e plus en plus complexes les résultats obtenus pour l'atome hélium que l'on est arrivé à établir de proche en proche la strucure électronique de tous les atomes du tableau périodique.

Bien avant qu'on ait reconnu le spectre de l'ion hydrogénoïde de hélium, on connaissait un spectre de l'hélium dont l'émission est eaucoup plus facile à provoquer. On peut obtenir l'ensemble e ses raies en bombardant les atomes de l'hélium, avec des lectrons lancés sous un potentiel de 24,47 volts, alors que pour orter l'électron de l'ion He^+ de son orbite normale ($n = 1$, $l = 0$) ur une orbite de quantique $n = 2$, il faudrait un potentiel de

40,5 volts. Il y avait lieu de penser dès lors que ce potentiel de 24,47 volts représente l'énergie nécessaire pour expulser un des deux électrons de l'atome d'hélium en dehors dn champ du noyau et que l'émission du spectre aiosi excité correspond à la capture d'un électron remplaçant l'électron expulsé. L'étude de la structure de ce spectre a permis de s'assurer qu'il en est bien ainsi. Elle a permis de s'assurer de plus que, dans la mesure où il est permis de parler d'orbites électroniques, l'un des deux électrons de l'atome est toujours sur l'orbite qui correspond à l'état de moindre énergie de l'ion He^{+}, que les orbites sur lesquelles peut se trouver l'autre sont caractérisées aussi par deux nombres quantiques n et $k = l + \frac{1}{2}$, et que l'état normal de l'atome est celui où ces deux électrons décrivent tous deux des orbites de quantiques $n = 1$, $l = 0$.

De même en effet que celles de l'hydrogène et des alcalins, les raies du spectre de l'hélium peuvent s'ordonner en séries (*fig.* 20) représentables par des formules de la forme :

$$\nu = Rc\left[\frac{1}{(n'-\delta')^2} - \frac{1}{(n-\delta)^2}\right] \qquad n = n_0,\ n_0 + 1,\ n_0 + 2, \ldots$$

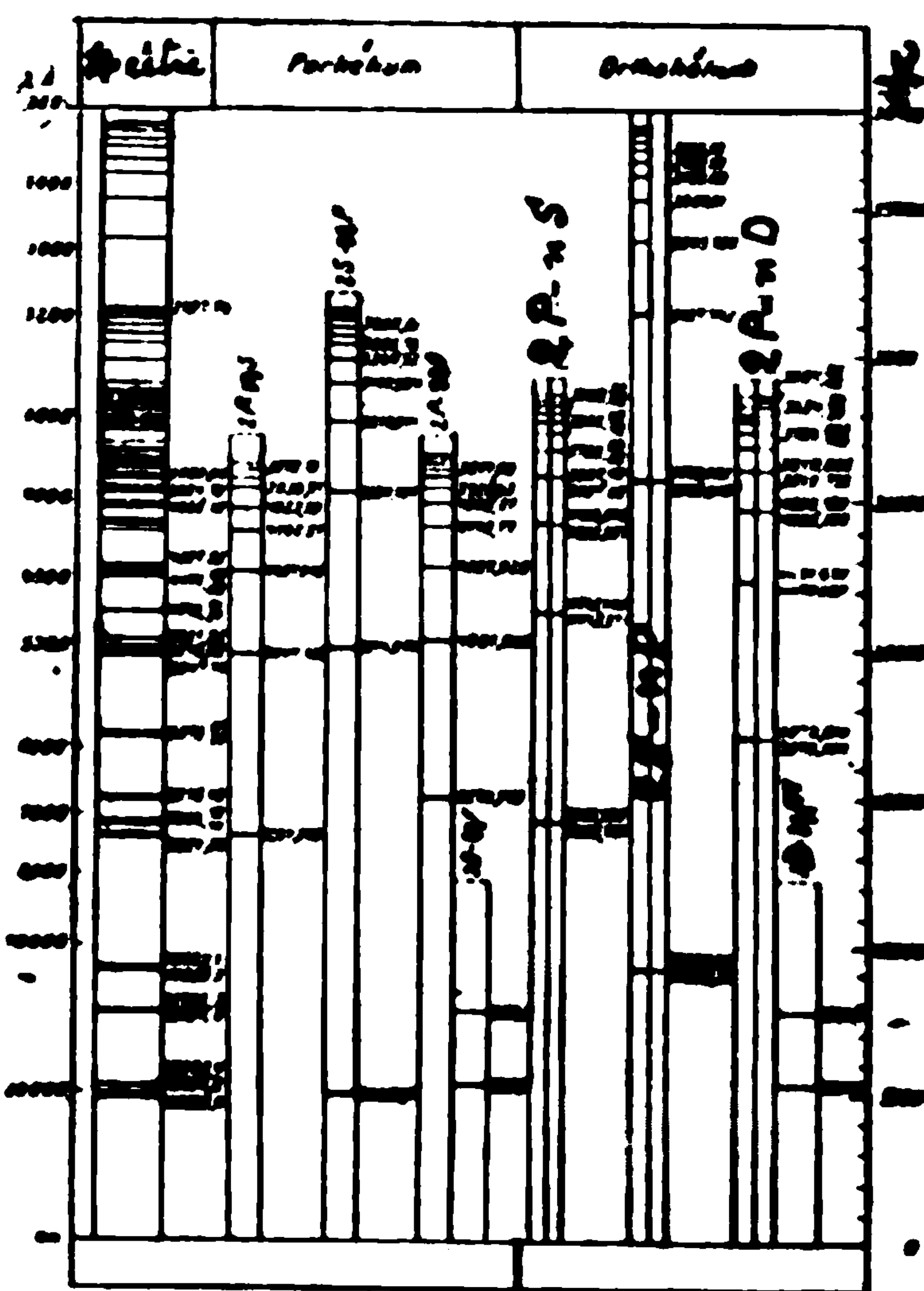


Fig. 20. — Les séries de raies de l'hélium.

le nombre entier n_0 étant, dans chaque série, le plus petit des nombres n tels que les termes $\frac{Rc}{(n-\delta)^2}$ soient plus petits que le terme $\frac{Rc}{(n'-\delta')^2}$ limite de la série. De même d'ailleurs que dans les

›ectres des alcalins, les termes de ces séries de l'hélium se divisent ı suites de termes nS, nP, nD, nF,... dont les combinaisons satis- nt à la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$, si on les caractérise respective- ıenl par les deux nombres quantiques n et $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ ïg. 21). C'est bien ce qui doit avoir lieu si, l'un des électrons de

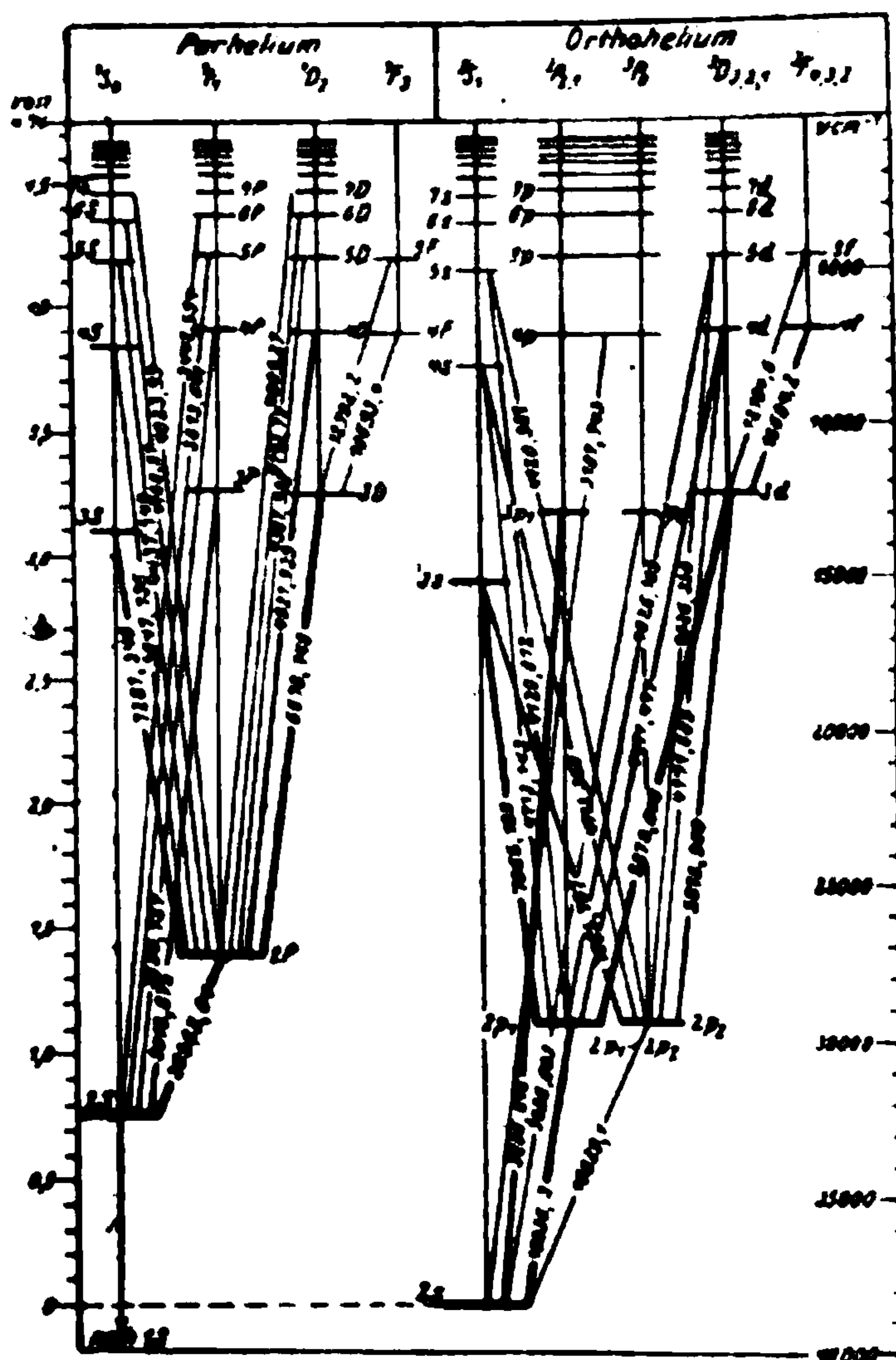


Fig. 21. — Les termes de l'hélium.

ıtome restant en permanence sur une orbite $n_1 = 1$. $l_1 = 0$, les ifférents termes (n, l) du spectre correspondent à des orbites de ıêmes quantiques n, l de l'autre électron de l'atome. Si d'ailleurs, en est ainsi, on doit s'attendre que les termes de quantiques > 0 aient à peu près les mêmes valeurs que les termes corres- ondants de l'hydrogène, ces termes se rapportant à des orbites ır lesquelles l'un des électrons de l'atome se trouve plus loin que autre du noyau, sur lesquelles par conséquent il doit se trouver ›umis à une force de même grandeur à peu près que si, l'autre lectron étant confondu avee le noyau, celui-ci avait la même harge résultante que le noyau de l'atome d'hydrogène. On doit 'attendre d'autre part que les termes de quantiques $l = 0$ soient plus rands pour l'hélium que pour l'hydrogène, ces termes correspondant des orbites sur lesquelles l'un des électrons de l'atome se rapproche utant que l'autre du noyau, sur lesquelles par conséquent il doit tre soumis à une force plus grande en moyenne que celle qui agit ur l'électron de l'atome d'hydrogène. C'est effectivement ce qui lieu. C'est ainsi en particulier que le terme de l'hélium dont la aleur correspond au potentiel d'ionisation (24,47 v.) de l'atome et ›présente par conséquent son niveau d'énergie le plus bas est un

terme 1 S de quantiques $n = 1$, $l = 0$ et de valeur $\frac{Rc}{(1-0,26)^2}$. La valeur de ce terme est égale justement à celle que donne le calcul (Sommerfeld et Heisenberg, 1923) pour le cas où les deux électrons de l'atome circuleraient sur deux orbites coplanaires de quantiques $n = 1$ et $l = 0$ $\left(k = \frac{1}{2}\right)$. (*fig.* 22.)

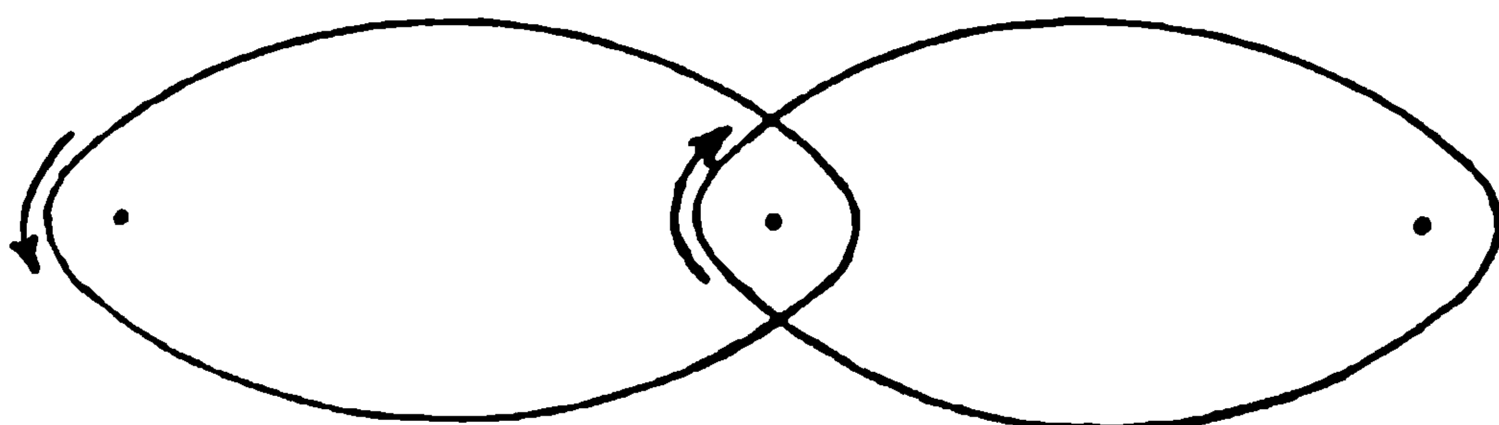


Fig. 22. — Modèle orbital de l'atome d'hélium.

Il restait toutefois à s'assurer si une telle disposition d'orbites constituait un système stable. Mais alors le calcul a montré que cette condition n'était pas satisfaite; et, en dehors de cette disposition, on n'a pu en trouver aucune qui fut satisfaisante. Bien plus nettement encore que dans le cas de l'hydrogène, la notion d'orbite électronique se trouvait donc en défaut. Mais dans ce cas encore la mécanique ondulatoire permit de lever la difficulté. Il était évident tout d'abord que, si les deux électrons de l'atome d'hélium dans son état normal sont caractérisés tous deux par les mêmes nombres quantiques $n = 1$, $l = 0$, la distribution de charges électriques qui doit correspondre à chacun d'eux dans la figure statistique de l'atome doit être la même pour tous les deux et avoir tout autour du noyau la symétrie d'une sphère. Il a suffi d'utiliser cette condition pour obtenir cette distribution de charges et retrouver la valeur du niveau d'énergie donné par l'expérience pour l'état normal de l'atome. On y est arrivé par approximations successives (Hartree, 1928) en résolvant l'équation des ondes de L. de Broglie et de Schrœdiuger pour l'un des électrons de l'atome considéré comme se mouvant dans le champ engendré par le noyau et par la distribution de charges correspondant à l'autre électron. En corrigeant progressivement cette distribution de charges jusqu'à ce que la solution de l'équation des ondes donne pour l'électron auquel elle s'applique une distribution de charges identique, on en a trouvé une qui correspond à une valeur de l'énergie de l'atome s'accordant aussi bien qu'on pouvait le désirer avec la valeur $-\frac{Rch}{(1-0,26)^2}$ donnée par l'expérience. Elle est représentée par la courbe ci-contre (*fig.* 23) qui donne en fonction de la distance au noyau la charge électrique distribuée sur la sphère du rayon correspondant. L'unité de distance utilisée étant le rayon $a_H = \frac{\varepsilon^2}{2\,Rch}$ de l'orbite normale de l'électron de l'atome d'hydrogène, on voit que le maximum de cette courbe

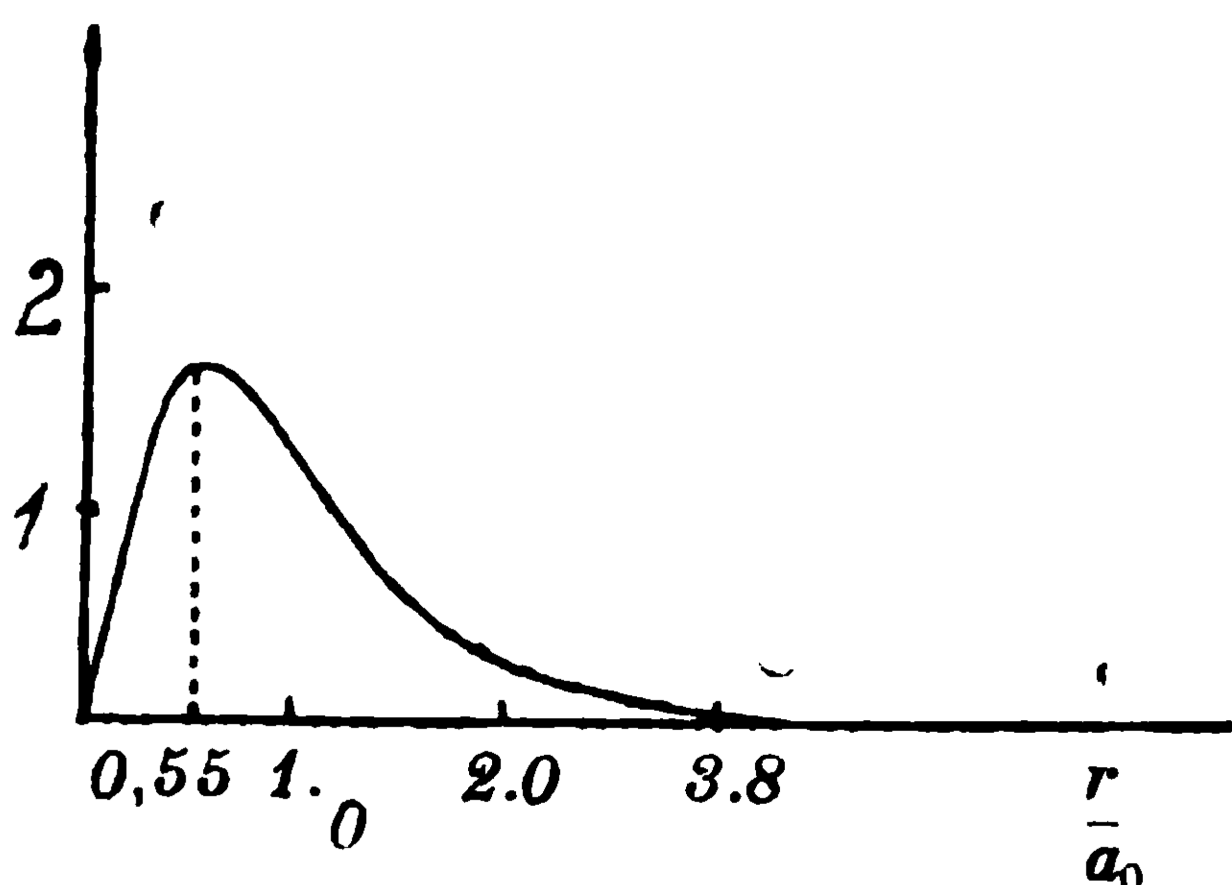


Fig. 23. — Distribution des densités dans la figure statistique de l'atome d'hélium normal.

la distance 0,55 $a_H = (1 - 0{,}26)^2 a_H$ du noyau, correspond justeıent au demi grand axe, $a = (1 - 0{,}26)^2 a_H$, que devrait avoir l'orbite $= 1$, $l = 0$, supposée décrite par chacun des électrons de l'atome 'hélium normal.

17. — *Le problème du parhélium et de l'orthohélium et les actions ıutuelles des électrons de l'atome.* — La figure de l'atome d'hélium ans son état normal pouvait après cela être considérée comme ɔnnue. Mais il s'en fallait encore de beaucoup que la structure ıécanique de l'atome fût complètement déterminée. Et, en effet, ien que le spectre de l'hélium soit formé de séries de raies ana›gues à celles de l'hydrogène et des alcalins, il n'a pas une constiıtion aussi simple. Ses séries de raies se distribuent en deux sysèmes, analogues chacun au système des séries des alcalins; et, ındis que les raies de l'un de ces systèmes de séries sont simples, elles de l'autre se présentent comme des doublets très étroits. On vait d'abord conclu de là que l'hélium est en réalité un mélange e deux éléments, dont l'un, l'*orthohélium* émettrait seulement les éries de raies doubles, l'autre, le *parhélium* émettant les séries de ıies simples. Mais comme d'autres éléments émettaient aussi des pectres contenant plusieurs systèmes de séries, on dut reconnaître ientôt qu'on avait affaire seulement à deux états différents des tomes d'un élément unique. L'analyse du spectre de l'hélium a 'ailleurs confirmé cette façon de voir. On a trouvé en effet que une au moins de ses raies correspond à une combinaison entre un des termes spectraux du parhélium et un des termes de orthohélium.

On s'est rappelé alors, que, si l'analyse du spectre de l'hélium blige à assigner une orbite $1s$ à l'un des électrons d'un atome 'hélium excité, elle n'oblige pas à conclure que c'est le même lectron qui se trouve en permanence sur cette orbite $1s$. Rien 'empêche de supposer que, dans un état stationnaire où les deux lectrons de l'atome seraient par exemple, l'un sur une orbite $1s$, autre sur une orbite $2p$, c'est tantôt l'un, tantôt l'autre de ces lectrons qui se trouve sur l'une ou l'autre de ces orbites. On peut onsidérer en effet que l'énergie libérée par un électron revenant de orbite $2p$ sur son orbite normale $1s$ peut être absorbée par l'électron

qui se trouvait déjà sur cette orbite, ce qui doit avoir pour effet de porter celui-ci sur l'orbite $2p$. Le même processus pouvant se répéter indéfiniment, on peut donc considérer qu'à un couple d'orbites électroniques de quantiques n et l différents, il correspond en réalité *deux états* de la figure statistique de l'atome.

Tant qu'on s'en tenait à la conception des orbites électroniques, il n'y avait à la vérité aucune raison d'attribuer à ces deux états deux niveaux d'énergie différents. Mais il en est tout autrement si, adoptant les conceptions de la mécanique ondulatoire, on définit la figure statistique de l'atome d'hélium au moyen des ondes de L. de Broglie associées à ses deux électrons. Etant donné en effet que dans ces deux états la répulsion entre les charges électriques de ces deux électrons a la même valeur moyenne, étant donné d'autre part que, gravitant autour du même noyau, ces électrons sont soumis en moyenne aux mêmes forces, on peut assimiler la figure statistique de l'atome relative à ces deux états à un système vibrant formé de deux oscillateurs identiques couplés.

Or, quand deux oscillateurs identiques réagissent l'un sur l'autre, tels deux poids égaux attachés à des points équidistants des extrémités d'une corde tendue, ils n'effectuent pas en général des vibrations stationnaires ayant pour fréquence leur fréquence propre commune. Chacun d'eux absorbe en effet, par *résonance*, l'énergie des oscillations de l'autre. Il en résulte que l'intensité des vibrations de chaque oscillateur présente des fluctuations périodiques, qu'elle passe par un minimum pour le premier quand elle est maximum pour le second. Il en est ainsi du moins dans le cas général où les élongations initiales des deux oscillateurs sont quelconques. Le mouvement de chaque oscillateur doit être considéré en effet comme la superposition de deux vibrations périodiques simples, de fréquences différentes, qu'on appelle les *vibrations principales* du système. On les appelle ainsi parce que leurs fréquences, d'autant plus différentes que les deux oscillateurs réagissent plus fortement l'un sur l'autre, sont les mêmes pour tous les deux, et parce que les amplitudes de chacune d'elles sont, pour les deux oscillateurs, dans un rapport complètement déterminé. Il résulte de là en effet que si le rapport des élongations initiales de ces deux oscillateurs est égal au rapport imposé à leurs amplitudes dans l'une ou l'autre des vibrations principales du système, ils effectuent tous deux des vibrations stationnaires ayant pour fréquence commune celle de la vibration principale correspondante ; ils vibrent alors soit en phase soit en opposition de phase, suivant celle de ces deux vibrations principales dont les conditions d'établissement ont été réalisées.

On peut considérer dès lors que les deux états de la figure statistique de l'atome d'hélium qui se rapportent à un même couple $(n\,l,\ n'l')$ de nombres quantiques correspondent aux deux modes de vibrations stationnaires du système vibrant qui la représente. Mais s'il en est ainsi, on doit s'attendre qu'aux deux fréquences de ces vibrations stationnaires, il corresponde deux niveaux différents de l'énergie de l'atome, puisque ces deux fréquences doivent être les mêmes pour les deux oscillateurs couplés correspondant aux deux électrons de l'atome, et que les fréquences ν des ondes de

L. de Broglie associées à un électron déterminent les valeurs $E = h\nu$ de son énergie. Heisenberg (1926) a montré effectivement qu'il devait bien en être ainsi. Il est même arrivé à calculer approximativement les valeurs des deux termes spectraux ($1s$, nl) qui doivent correspondre à un même couple d'orbites électroniques (n_l, $n'_{l'}$). Il a trouvé que ces valeurs s'accordaient, aussi bien que le permettait le degré d'approximation de ses calculs, avec les valeurs des termes de mêmes quantiques ($1s$, nl) que l'analyse des spectres de l'hélium conduit à attribuer respectivement au parhélium et à l'orthohélium. Comme ce sont les termes de l'orthohélium qui sont les plus profonds, il a donc identifié l'état orthohélium avec celui qui lui donnait les niveaux d'énergie les moins élevés, celui qui correspond à celle des solutions de l'équation de Schroedinger dont le signe changerait si l'on y intervertissait le rôle des deux électrons. D'après cela, l'état orthohélium de l'atome d'hélium correspondrait à celle des vibrations stationnaires du système vibrant représentant sa figure statistique où ses deux parties vibrent en opposition de phase, l'état parhélium à celle où les deux oscillateurs représentant les deux électrons de l'atome vibrent en concordance de phase,

Il restait à expliquer pourquoi les combinaisons des termes du parhélium donnent des séries de raies simples et les combinaisons des termes de l'orthohélium des séries de raies doubles. Heisenberg y est parvenu en faisant intervenir les actions magnétiques mutuelles des deux électrons de l'atome et en les traitant comme il avait fait pour la répulsion mutuelle de leurs charges électriques. Attribuant à ces deux électrons les moments de translation $\mathcal{L}_1 = \sqrt{l_1(l_1+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, et $\mathcal{L}_2 = \sqrt{l_2(l_2+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$ qui correspondent aux quantiques l_1 et l_2 des orbites qu'ils décrivent, les moments de rotation $\mathcal{S}_1 = \sqrt{s_1(s_1+1)} \cdot \frac{h}{s\pi}$ et $\mathcal{S}_2 = \sqrt{s_2(s_2+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$ définis, comme celui de l'électron unique de l'atome d'hydrogène, par des quantiques s_1 et s_2 égaux à $\frac{1}{2}$, il a cherché d'abord comment ces moments doivent se comporter sous l'influence d'un champ magnétique H.

Si le champ H est assez intense pour exercer sur les moments magnétiques $\mathfrak{M}_{l_1} = \frac{-\varepsilon}{2\pi c} \cdot \mathcal{L}_1$, $\mathfrak{M}_{l_2} = \frac{-\varepsilon}{2\mu c} \cdot \mathcal{L}_2$, $\mathfrak{M}_{s_1} = \frac{-\varepsilon}{2\mu c} \cdot 2\mathcal{S}_1$, $\mathfrak{M}_{s_2} = \frac{-\varepsilon}{2\mu c} \cdot 2\mathcal{S}_2$ des actions beaucoup plus fortes que leurs actions mutuelles, on voit tout de suite ce qui se passera. Les deux moments $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$ tourneront avec la même fréquence $\omega_L = \frac{-\varepsilon}{2\mu c} \cdot \frac{H}{2\pi}$ autour de l'axe du champ ; ils admettront une résultante $\mathcal{L}$, dont la composante suivant la direction du champ sera $M_L \cdot \frac{h}{2\pi}$, M_L étant la somme $m_{l_1} + m_{l_2}$, des quantiques magnétiques $m_{l_1} = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l_1$ et $m_{l_2} = 0, \pm 1, \ldots, \pm l_2$. La résultante $\mathcal{L}$ sera donc

$\mathcal{L} = \sqrt{L(L+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, L étant un quantique global capable de prendre toutes les valeurs entières telles que

$$|l_1 - l_2| \leqslant L \leqslant l_1 + l_2$$

Les deux moments angulaires $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ tourneront de même de conserve, avec la fréquence $2\,\omega_L$, autour de l'axe du champ; ils auront donc aussi une résultante $\mathcal{S}$ dont la composante suivant la direction du champ sera $M_S \cdot \frac{h}{2\pi}$, M_S étant la somme $m_{s_1} + m_{s_2}$ des quantiques magnétiques $m_{s_1} = \pm\frac{1}{2}$ et $m_{s_2} = \pm\frac{1}{2}$. D'après cela. la résultante $\mathcal{S}$ sera $\sqrt{S(S+1)}\frac{h}{2\pi}$, S étant un quantique global capable de prendre les deux valeurs entières $S = 0$ et $S = 1$ telles que :

$$|s_1 - s_2| \leqslant S \leqslant s_1 + s_2$$

Partant de là, Heisenberg a cherché ensuite ce qui doit se passer quand le champ magnétique H est de plus en plus petit, et, à la limite, nul. Le cas le plus simple est celui où le champ magnétique, engendré par le déplacement de chaque électron dans le champ électrique de la charge nucléaire $N\varepsilon$, exerce sur son moment magnétique intrinsèque des actions beaucoup plus faibles que les actions électrostatiques mutuelles des deux électrons. Dans ces conditions, les deux moments angulaires $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$ admettront encore la résultante $\mathcal{L}$ et les moments angulaires $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ la résultante $\mathcal{S}$. La seule différence, c'est qu'au lieu de se mouvoir indépendamment, les résultantes $\mathcal{L}$ et $\mathcal{S}$ doivent tourner de conserve autour d'une résultante générale $\mathcal{J}$ dont la valeur s'exprimera en fonction des quantiques L et S comme le moment résultant de l'électron de l'atome d'hydrogène en fonction de ses quantiques l et s. Cette résultante doit donc être $\mathcal{J} = \sqrt{J(J+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, J étant un quantique global capable de prendre les valeurs entières telles que :

$$|L - S| \leqslant J \leqslant L + S$$

Pour retrouver les structures respectives des séries de raies du parhélium et de l'orthohélium, il n'est pas besoin de faire intervenir d'autres conditions que celles-là. Il suffit d'admettre que, dans l'état parhélium, les moments $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ des deux électrons de l'atome aient des orientations *antiparallèles*, de sorte que le quantique global S soit égal à zéro ; que, dans l'état orthohélium, ces moments aient des orientations de même sens correspondants à $S = 1$.

Etant donné en effet que l'un des électrons de l'atome est toujours sur une orbite $1s$ de quantiques $l_1 = 0$, le quantique global L se réduit au quantique l_2 de l'orbite $n_2 l_2$ occupée par l'autre électron. Si donc le quantique global S est égal à 0, il est clair qu'à chaque

orbite $n_2 l_2$ il doit correspondre un terme spectral unique, de quantique $J = l_2$. Aux différentes orbites $n_2 l_2$ de quantiques $l_2, = 0, 1, 2...$, il doit correspondre un système de termes simples ou *singulets* qu'on pourra désigner comme l'indique le tableau suivant :

Orbites......	*ns*	*np*	*nd*	*nf*	...
l_2............	0	1	2	3	...
J.............	0	1	2	3	...
Termes......	n^1S_0	n^1P_1	n^1D_2	n^1F_3	...

Or il est bien évident que les combinaisons de ces termes donneront des séries de raies simples, comme le sont les séries du parhélium.

Si au contraire, le quantique global S est égal à 1, il est clair que pour une même orbite $n_2 l_2$, on devra avoir trois termes de quantiques respectifs $J = l_2 - 1, l, l_2 + 1$, à moins que l étant égal à zéro, il reste seulement le terme $J = S = 1$. Aux différentes orbites $n_2 l_2$ de quantiques $l_2 = 0, 1, 2, 3...$ il correspondra donc le système de termes triples ou *triplets* représenté dans le tableau suivant :

Orbites..	*ns*	*np*			*nd*			*nf*	
l........	0	1			2			3	
J........	1	0	1	2	1	2	3	2	3	4
Termes..	n^3S_1	n^3P_0	n^3P_1	n^3P_2	n^3D_1	n^3D_2	n^3D_3	n^3F_2	n^3F_3	n^3F_4

Etant donné d'ailleurs la signification mécanique des quantiques l_2, S et J, on doit s'attendre que les combinaisons de ces termes satisfasset aux règles de sélection $\Delta l_2 = \pm 1, \Delta S = 0$ ou ± 1, $\Delta J = \pm 1$ ou 0, mais que les combinaisons $\Delta J = 0$ soient interdites quand $J = J' = 0$. C'est justement ce qu'il faut pour interpréter les séries de l'orthohélium et les raies d'*intercombinaison* entre les termes du parhélium et ceux de l'orthohélium.

C'est que les raies de l'ortohélium sont en réalité des *triplets* et n'apparaissent comme des doublets que par suite de la très grande proximité de leurs composantes. Le fait, établi par les observations récentes de Houston et de Hansen (1927), avait justement été prévu par Heisenberg. Si en effet les niveaux d'énergie des différents termes d'un même triplet dépendent pour une part de la précession des moments $\mathcal{S}$ et $\mathcal{L}$ autour de leur résultante $\mathcal{J}$ dans le champ de la charge nucléaire Nε, ils dépendeut aussi des actions mutuelles des moments magnétiques $\mathfrak{M}_{s_1}$ et $\mathfrak{M}_{s_2}$. Or ces deux sortes d'influences ont des effets inverses, et la première ne devient prépondérante que si la charge nucléaire est notablement supérieure à la charge d'un électron. Heisenberg a montré justement que, dans le cas de l'hélium ($N = 2$), où ce sont les actions mutuelles des moments intrinsèques des électrons qui l'emportent, deux des termes d'un triplet devaient être extrêmement voisins. C'est ainsi que dans le triplet 3^3P_{012}, l'intervalle ΔP_{21} des termes P_2 et P_1 doit être à peu près dix fois plus petit que l'intervalle ΔP_{10} des termes P_1 et P_0. Il a trouvé que ces termes sont d'autant plus profonds que leurs quantiques J sont plus grands, ce qui est d'accord avec les observations.

L'étude des spectres des éléments du second groupe du tableau périodique a confirmé d'ailleurs de la façon la plus complète la

théorie de Heisenberg. Quand ils sont soumis à l'excitation énergique d'étincelles de potentiels explosifs élevés, ces éléments émettent des spectres, qu'on appelle leurs *spectres du second ordre* et qui sont aux spectres des alcalins ce que le spectre de l'hélium ionisé est au spectre de l'hydrogène. Quand ils sont soumis à l'excitation moins énergique de l'arc électrique, ils émettent des spectres qui comprennent deux systèmes de séries : un système de séries de raies simples analogue à celui du parhélium, un système de série de triplets correspondant à des termes définissables au moyen des mêmes nombres quantiques que ceux de l'orthohélium (*fig.* 24).

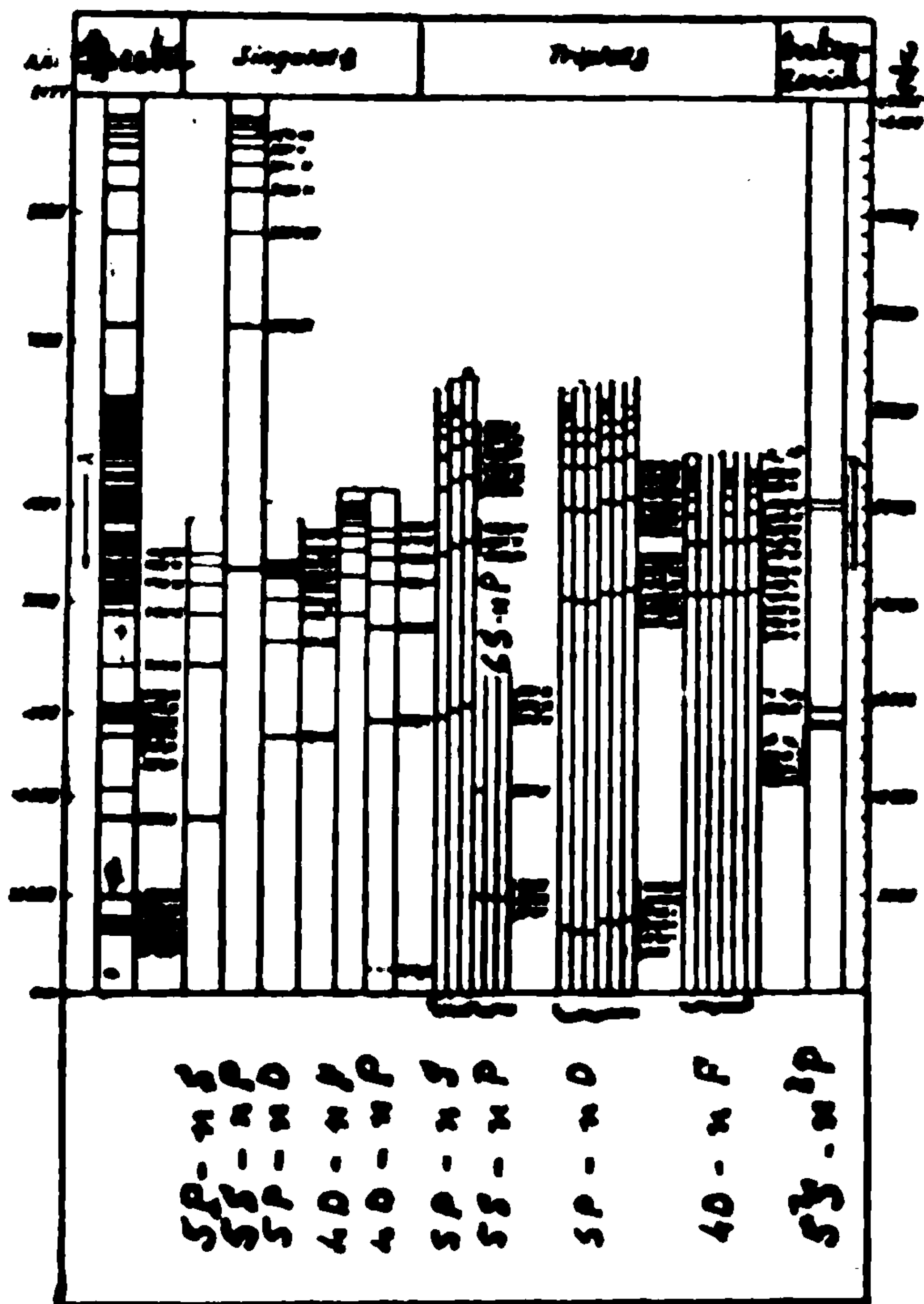


Fig. 24. — Les séries de raies du strontium.

C'est ce qui doit avoir lieu, si les atomes de ces éléments ont la structure suivante : un noyau de charge Nε entouré d'un amas de N — 2 électrons de configuration stable et symétrique : deux électrons extérieurs à cet amas et gravitant normalement sur des orbites *ns*. On peut considérer en effet que, même quand ils sont excités, de tels atomes ont, pour moment angulaire résultant, la résultante des moments de leurs deux électrons extérieurs. Mais si la théorie de Heisenberg est exacte, les différences entre les niveaux d'énergie des termes d'un même triplet doivent être déterminées principalement par la précession des moments $\mathcal{L}$ et $\mathcal{S}$ de ces deux électrons extérieurs autour de leur résultante $\mathcal{J}$. Elles doivent pouvoir s'exprimer dès lors au moyen de la formule de Heisenberg et Jordan relative aux alcalins, en y remplaçant les quantiques *s* et *j* par les quantiques globaux S et J. On doit donc s'attendre que contrairement à ce qui a lieu dans le cas de l'hélium, les termes d'un même triplet soient d'autant plus profonds que leur quantique

J est plus petit et que l'intervalle entre deux termes consécutifs soit proportionnel au plus grand des quantiques J de ces deux termes ; c'est effectivement ce que donne l'expérience (*fig.* 25). On

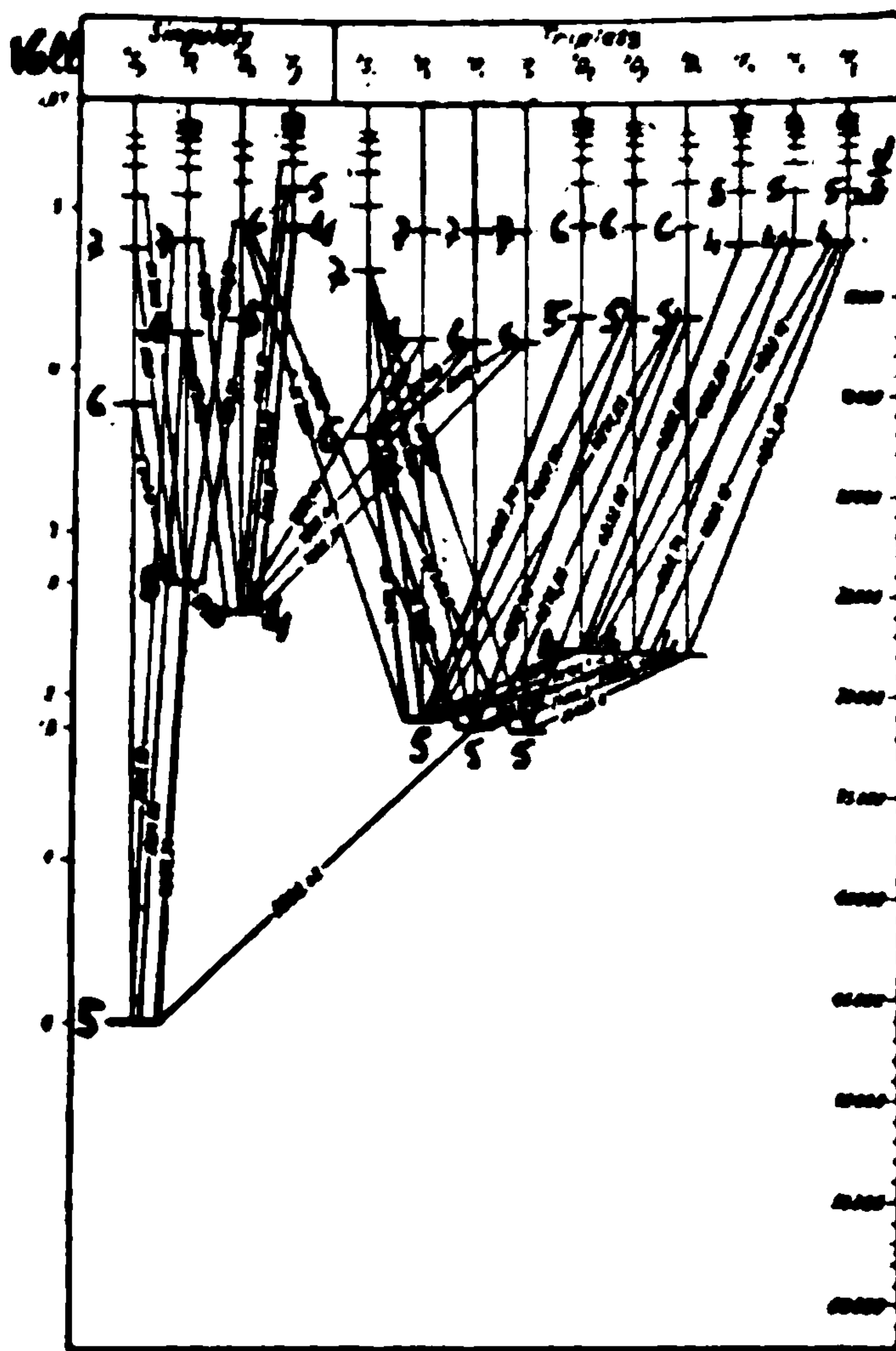


Fig. 25. — Les deux systèmes de termes du strontium.

trouve d'ailleurs que les intervalles entre les termes d'un triplet de quantiques déterminés croissent avec le nombre atomique de l'atome qui l'émet, comme le fait prévoir la théorie.

La façon dont les raies des tripiets, des singulets et des intercombinaisons se comportent sous l'influence des champs magnétiques, confirme également l'interprétation qui vient d'être donnée de leur structure. On doit s'attendre en effet que, dans un champ magnétique faible, chaque terme ($n_2 l_2$ SJ) se décompose en $2J+1$ termes différents, correspondant aux $2J+1$ valeurs que peut prendre le quantique magnétique $M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm J$ et par conséquent aussi la composante, suivant l'axe du champ $M_J \cdot \frac{h}{2\pi}$ du moment angulaire résultant $\mathcal{J}$. On doit s'attendre d'autre part que les niveaux d'énergie correspondant à ces termes soient $W_{n_2 l_2 SJM} = W_{n_2 l_2 SJ} + \omega_L g \cdot M_J \cdot h$, g étant obtenu en remplaçant par les quantiques S et J les quantiques s et j de la formule de Landé relative aux alcalins. Les composantes magnétiques d'une raie $n_2 l_2 SJ - n'_2 l'_2 S'J'$ doivent pouvoir s'obtenir dès lors, d'après cette formule, en considérant toutes les combinaisons $n_2 l_2 SJM \rightarrow n'_2 l'_2 S'J'M'$ qui satisfont à la règle de sélection $\Delta M = \pm 1$ ou 0. C'est effectivement ce que l'expérience a donné. C'est ainsi que les raies du système des singulets, dont tous les termes ont un facteur g égal à 1, donnent toutes des triplets magnétique normaux. C'est d'ailleurs ce qui fait qu'elles se comportent de la même façon,

structure électronique normale des atomes, on a ainsi à déterminer tout d'abord le nombre des électrons nécessaires pour saturer une sous-couche de quantiques n et l donnés. Or pour obtenir ce nombre, il suffit d'utiliser la règle de Pauli.

Si en effet, dans un atome, il n'y a jamais deux électrons dont les quatre quantiques n, l, m_l, m_s soient les mêmes, on voit immédiatement que sur une même sous-couche (n, l), il ne peut y en avoir plus de $2(2l+1)$, puisqu'ils doivent se distinguer, soit par leur quantique m_l qui peut prendre seulement les $2l+1$ valeurs $m_l = 0, \pm 1, \ldots \mp l$, soit par leur quantique m_s qui peut prendre seulement les 2 valeurs $m_s = \pm \frac{1}{2}$. D'après cela les couches électroniques, dites couches K, L, M, N, O, ... qui correspondent respectivement aux quantiques $n = 1, 2, 3, 4, 5$, doivent être saturées, quand elles contiennent chacune un nombre d'électrons N_s égal à $2n^2$, $2n^2$ étant la somme des quantités $2(2l+1)$ qui, pour chaque valeur de n, correspondent aux n valeurs possibles, $l = 0, 1, \ldots, n-1$, du quantique l. C'est ce que montre le tableau suivant :

n \ l		0 *s*		1 *p*		2 *d*		3 *f*		4 *g*	N_s
1	K	2									$2 = 2.1^2$
2	L	2	+	6							$8 = 2.2^2$
3	M	2	+	6	+	10					$18 = 2.3^2$
4	N	2	+	6	+	10	+	14			$32 = 2.4^2$
5	O	2	+	6	+	10	+	14	+	18	$50 = 2.5^2$

Pour déterminer le nombre des électrons qui, dans l'état normal d'un atome de nombre atomique N, se trouvent effectivement sur chaque sous-couche (n, l), il ne reste donc plus qu'à chercher l'ordre de succession de leurs niveaux d'énergie. Le problème serait fort simple, si l'on pouvait négliger l'effet des répulsions mutuelles des divers électrons de l'atome devant celui de l'attraction que le noyau exerce sur chacun d'eux. Mais, en fait, il est assez difficile de savoir jusqu'à quel point les résultats ainsi obtenus seraient valables. On peut cependant y arriver assez aisément en utilisant la méthode suivante qui est due à Fermi (1928). Ce physicien a assimilé l'ensemble des électrons qui entourent le noyau d'un atome, à l'état normal, à une atmosphère gazeuse qui serait en équilibre dans son état d'énergie minimum sous l'action combinée de l'attraction du noyau et des répulsions mutuelles des électrons qui la composent. Posant alors que les nombres quantiques de ces électrons satisfont à la règle de Pauli et traitant l'atmosphère formée par leur ensemble suivant les principes de la mécanique statistique, il a trouvé que la densité de cette atmosphère est telle qu'elle doit se trouver dans cet état particulier, dit *état dégénéré*, où se trouvent les gaz ordinaires aux températures très voisines

ı zéro absolu. Or, quand un gaz se trouve dans cet état, on peut duire de sa densité la distribution des vitesses et par suite aussi lie des moments angulaires de translation des particules qui la mposent. Fermi a pu obtenir ainsi le nombre des électrons qui, ıns l'état normal d'un atome de nombre atomique N, ont un quantique $k = l + \frac{1}{2}$ déterminé. Pour ce qui concerne les atomes des urtes périodes, dont le nombre atomique va de 1 à 18, les résults qu'il a obtenus s'accordent exactement avec ceux que l'on ›tiendrait en supposant que les différents électrons d'un atome nt remplacés par des couches d'électricité distribuées sur la surce de sphères de rayons croissant avec le quantique principal n ·s électrons considérés, croissant aussi mais plus lentement avec s quantiques l de ces électrons. Dans ces conditions, l'ordre de ıccession des sous-couches électroniques d'énergie croissantes, le ême que celui des rayons croissants, doit être $1s$; $2s$, $2p$; $3s$, $3p$. ›ur obtenir la configuration électronique normale de l'un de ces omes, on n'a donc qu'à distribuer ces électrons entre ces sous-›uches successives, en passant de l'une à la suivante dès qu'elle t saturée. On aboutit ainsi immédiatement aux configurations ectroniques données dans le tableau suivant.

Période	N	Elément (n / n_l)	1 ($1s$)	2 ($2s$)	2 ($2p$)	3 ($3s$)	3 ($3p$)	3 ($3d$)
1	1	H	1					
	2	He	2					
2	3	Li	2	2				
	4	Be	2	2				
	5	B	2	2	1			
	6	C	2	2	2			
	7	N	2	2	3			
	8	O	2	2	4			
	9	F	2	2	5			
	10	Ne	2	2	6			
3	11	Na	2	2	6	1		
	12	Mg	2	2	6	2		
	13	Al	2	2	6	2	1	
	14	Si	2	2	6	2	2	
	15	P	2	2	6	2	3	
	16	S	2	2	6	2	4	
	17	Cl	2	2	6	2	5	
	18	A	2	2	6	2	6	

Ces configurations sont parfaitement d'accord avec la façon dont les propriétés physiques et chimiques des atomes auxquelles elles se rapportent varient d'un atome au suivant. Si en effet la couche électronique $n = 1$ est saturée par deux électrons, on s'explique immédiatement que la première période ne comprenne que deux éléments. les deux premiers du tableau périodique, l'hydrogène et l'hélium. Si la couche électronique $n = 2$ est saturée par 8 électrons, on s'explique de même que la seconde période soit formée de 8 éléments. et que par conséquent une nouvelle période commence avec le sodium ($N = 11$). On s'explique aussi que les volumes atomiques des éléments ne décroissent pas d'une façon continue à mesure que croît la charge électrique du noyau de leurs atomes, mais croissent au contraire régulièrement d'un élément à l'élément correspondant de la période suivante.

Etant donné d'autre part que dans chacun de ces atomes, les électrons de la couche extérieure doivent être liés au noyau beaucoup moins fortement que les autres, et que, par conséquent, ils doivent être, beaucoup plus que les autres, influencés par des forces extérieures, on s'explique aisément que les éléments de même rang dans les périodes 2 et 3 aient des propriétés tout à fait analogues. Les atomes des éléments qui ont le même rang dans chacune de ces deux périodes ont en effet le même nombre d'électrons extérieurs. Il y a d'ailleurs une corrélation étroite entre le nombre des électrons extérieurs d'un atome et la nature de ses propriétés. C'est ainsi que les gaz rares Ne et A, dont les atomes ont 8 électrons extérieurs sont *diamagnétiques*, comme l'hélium, et également remarquables par leur *inertie chimique*. Etant donné que les électrons extérieurs de ces atomes forment des sous-couches saturées, étant donné par conséquent que la résultante des moments magnétiques de leurs électrons doit être nulle, c'est bien ce qui doit avoir lieu. Dans ces conditions en effet, ces atomes doivent se comporter, à la façon de l'atome d'hélium, comme des systèmes statiques n'exerçant *au loin* aucune action magnétique ou électrique sur les atomes qui les entourent ; et, comme leurs électrons doivent exercer des actions répulsives sur ceux des atomes qui se trouvent dans leur voisinage immédiat, ils doivent avoir une stabilité particulièrement grande.

Les atomes des courtes périodes qui ont moins de 8 électrons extérieurs peuvent au contraire réagir sur d'autres atomes de façon à former des combinaisons moléculaires. Les proportions suivant lesquelles ils peuvent entrer dans ces combinaisons sont déterminées justement par le nombre de leurs électrons extérieurs. Si en particulier on considère les combinaisons de ces atomes avec l'hydrogène, on trouve les séries suivantes :



LiH	BeH_2	BH_3	CH_4	NH_3	OH_2	FH
			SiH_4	PH_3	SH_2	ClH

Etant donné qu'un atome d'hydrogène ne se combine jamais avec plusieurs autres atomes et que par conséquent sa *valence* dans une combinaison peut être prise égale à l'unité, on peut donc dire que

valence d'un atome par rapport à l'hydrogène est égale au mbre de ses électrons extérieurs, tant que ce nombre n'est pas is grand que 4; dans le cas contraire, elle est égale au nombre s électrons qui manquent à sa couche extérieure pour avoir la nfiguration caractéristique des atomes des gaz rares. Si on consire le nombre maximum des atomes de chlore, de fluor ou d'oxyne avec lesquels un élément peut se combiner, on trouve 'il est lié d'une façon encore plus simple avec le nombre des ctrons extérieurs des atomes de cet élément. On a en effet les ries suivantes :

LiF	$BeCl^2$	BF^3	CCl^4	NCl^5		
NaCl	$MgCl^2$	$AlCl^3$	$SiCl^4$	PCl^5	SF^5	
Li^2O	BeO	B^2O^3	CO^2	N^2O^5		
Na^2O	MgO	Al^2O^3	SiO^2	P^2O^5	SO^3	Cl^2O^7

Les valences par rapport au chlore ou à l'oxygène des éléments s courtes périodes sont donc égales au plus au nombre des élecons extérieurs de leurs atomes. C'est pourquoi ces électrons extéurs sont communément appelés *électrons de valence*.

Il semble d'ailleurs qu'il soit facile d'interpréter ces faits, si l'on nsidère que, dans nombre de combinaisons, les atomes qui comsent une molécule ne sont pas à l'état d'atomes neutres, mais à tat d'*ions*. Dans les combinaisons de Li et de Na avec F ou Cl, s atomes de Li et de Na sont à l'état d'ions positifs monovalents $^+$ et Na^+, les atomes de F et de Cl à l'état d'ions négatifs monoılents F^- et Cl^-. Dans les combinaisons de Be et de Mg avec O ı S, les atomes de Be et de Mg sont à l'état d'ions positifs divants Be^{++} et Mg^{++}, les atomes de O et S à l'état d'ions négatifs valents O^{--} et S^{--}. Et c'est en des ions diamagnétiques de ces êmes électrovalences que ces composés se dissocient quand ils nt en solution dans l'eau. Or, étant donné que les atomes de Li de Na ont sur leur couche extérieure un électron unique, que s atomes de Be et de Mg ont deux électrons extérieurs aisément tachables du reste de l'atome, il est clair que ces atomes sont sément transformables : les deux premiers en ions Li^+ et Na^+, les ux autres en ions Be^{++} et Mg^{++}. Pour interpréter les combinains considérées, il suffit donc d'admettre que les atomes de F et Cl, de O et de S ont une tendance à capturer l'électron ou les ux électrons qui manquent à leur couche extérieure pour qu'elle t la configuration stable caractéristique des gaz rares.

Mais toutes les molécules ne sont pas formées d'*ions de polarités posées*. Il en est beaucoup dans lesquelles les atomes composants araissent être à l'état neutre. Telles sont celles dont les atomes nt de même sorte; telles aussi, pour ce qui concerne les éléments es courtes périodes, la plupart de celles qui sont formées d'atomes ant plus de deux ou moins de six électrons extérieurs. Les consiérations précédentes ne permettent pas d'interpréter la formation e ces molécules. Elles ne suffisent d'ailleurs pas si l'on veut défiir quantitativement les conditions de formation des molécules

polaires elles-mêmes. Mais on a pu leur donner les compléments nécessaires en utilisant les données fournies, sur les niveaux d'énergie des différentes configurations des atomes et de leurs ions, par l'analyse de leurs spectres.

22° *La coordination des configurations électroniques des atomes et de leurs ions avec leurs niveaux d'énergie.* — Pour établir es relations qui doivent exister entre les configurations électroniques d'un atome ou d'un ion et les termes du spectre qu'il émet, on a généralisé les règles auxquelles avait conduit l'analyse des spectres de l'hélium

De même qu'on avait défini les configurations électroniques de l'atome d'hélium à partir de celles de l'ion He^+, on définit chaque configuration d'un atome A, ou d'une façon plus générale celle d'un ion $A^{(p-1)+}$ de l'atome A, en donnant à côté des quantiqnes n et l des électrons de l'ion A^{p+} ceux de l'électron qu'il est en train de capturer pour former l'ion $A^{(p-1)+}$. Etant donné que les configurations d'un ion sont évidemment d'autant plus stables qu'elles correspondent à des niveaux d'énergie plus profonds, il y avait lieu d'ailleurs de considérer que, lorsqu'il capture un nouvel électron, un ion se trouve toujours dans la configuration qui correspond à un état de moindre énergie ou dans les configurations les plus voisines de celle-là. On a donc pu diviser l'ensemble des configurations électroniques d'un atome A, — ou d'un ion $A^{(p-1)+}$, — en un très petit nombre de familles de configurations électroniques, dont la plus importante est naturellement celle qui correspond à la configuration de moindre énergie de l'ion A^+, — ou de l'ion A^{p+}. Or, pour ce qui concerne les ions des éléments des courtes périodes, ces configurations sont faciles à déterminer. Les configurations normales des atomes de ces éléments pourraient être obtenues en effet en considérant que l'influence des répulsions mutuelles de leurs électrons est petite par rapport à celle de l'attraction exercée par leur noyau. Etant donné que cette condition doit être encore mieux satisfaite pour les ions de ces atomes, il est clair que la configuration de moindre énergie d'un ion doit être la même que la configuration normale de l'atome qui a le même nombre d'électrons que lui. Pour obtenir ces configurations de moindre énergie, il suffit donc de se reporter au tableau des configurations normales des atomes. Quant aux configurations voisines, elles s'obtiennent ensuite aisément. Si l'on se rappelle d'une part que la liaison d'un électron au noyau qui l'attire est à peu près 4 fois plus forte quand son quantique principal est $n = 1$ que s'il est $n = 2$, qu'elle est encore notablement plus forte pour $n = 2$ que pour $n = 3$, on voit en effet qu'il n'y a pas lieu d'attribuer aux divers électrons d'un ion des quantiques principaux autres que ceux qui correspondent à sa configuration de moindre énergie.

Les diverses familles de configurations électroniques qu'on a chance de rencontrer dans un atome ou dans un ion étant ainsi définies, il restait à déterminer le nombre et les caractères des termes spectraux qui doivent correspondre à chacune de ces configurations. On a admis qu'on peut obtenir de proche en proche les quantiques globaux S, L, J qui représentent les caractères des termes

n atome A à partir de ceux des configurations fondamentales ses ions $A^{(N-1)+}$, ..., A^{++}, A^{+}, de la même façon qu'on avait obtenu quantiques globaux des termes de l'hélium à partir de ceux des mes de l'ion He^{+}. Si on désigne par S' et L' les quantiques glo- ıx d'un ion dans la configuration où il se trouve quand il capture un ıvel électron de quantiques l et $s = \frac{1}{2}$, les quantiques globaux rchés S, L, J doivent être donnés dès lors par la règle suivante ınd, 1925).

'our chaque valeur du quantique global S', le quantique global S ırra avoir les 2 valeurs $S = S' \pm \frac{1}{2}$, à moins que, S' étant égal à o, il se réduise à $S = \frac{1}{2}$.

'our chaque valeur du quantique global L', le quantique global L ırra prendre toutes les valeurs entières telles que $|L' - l| \leqq L' + l$, à moins que, L' étant égal à zéro, il se réduise à $L = l$. e quantique global J peut prendre toutes les valeurs, entières S est entier, demi-entières si S est demi-entier, telles que $|L - S| \leqslant J \leqslant L + S$.

une même configuration électronique d'un atome ou d'un ion, peut correspondre ainsi tout un *groupe* de termes caractérisés ıcun par une valeur particulière des quantiques globaux S, L, J. ıx de ces termes qui correspondent à un même couple de valeurs quantiques globaux S et L forment ce qu'on appelle un *multi- t* (S, L); leur nombre peut être d'autant plus grand que ces antiques S et L sont eux-mêmes plus grands; mais il ne peut nais dépasser le nombre $r = 2S + 1$ des valeurs que peut prendre quantique global J. C'est pourquoi on dit que le *degré de multi- cité* d'un multiplet (S, L) est $r = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \ldots$ suivant e le quantique global S est $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3 \ldots\ldots$ C'est urquoi aussi on dit que ceux des multiplets (S. L) d'un même oupe qui correspondent à une même valeur du quantique global S ment un *système de multiplets* de même multiplicité $r = 2S + 1$. l'appelle un système de singulets, de doublets, de triplets, de adruplets, de quintuplets, de sextuplets, de septuplets..., sui- nt que $r = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \ldots$

e nombre des multiplets de termes qui correspondent à une ême configuration électronique d'un ion ou d'un atome est d'ail- ırs beaucoup moins grand qu'on pourrait le croire. Il résulte en et de la règle de Pauli que, dans le calcul des quantiques glo- ux, S, L, J, *il n'y a pas lieu de faire intervenir les électrons qui ment des sous-couches électroniques saturées*. Pour s'en con- incre, il suffit de se rappeler que les $2(2l + 1)$ électrons qui turent une sous-couche $(n.l)$ forment $2l + 1$ paires d'électrons; e chacune de ces paires d'électrons est caractérisée par l'une des leurs $m_l = 0, \pm 1, \ldots, \pm l$ du quantique m_l, de sorte qu'à chaque ire d'électrons il en correspond une autre ayant des moments ıgnétiques de translation égaux et opposés; que les deux élec- ıns d'une même paire ont des quantiques m_s égaux respective-

ment à $+\frac{1}{2}$ et à $-\frac{1}{2}$, de sorte que leurs moments magnétiques de rotation sont aussi égaux et opposés. Les résultantes des moments magnétiques des électrons qui, dans un atome ou dans un ion, forment des sous-couches électroniques saturées sont donc nécessairement nuls; et par suite aussi les quantiques globaux S, L. J correspondants.

Le nombre des termes qui correspondent à une même configuration d'un atome ou d'un ion n'augmente même pas toujours avec le nombre des électrons extérieurs aux sous-couches saturées de cet atome ou de cet ion. Et, en effet, on doit exclure tous les termes qui conduiraient à attribuer aux divers électrons de l'atome ou de l'ion considéré des quantiques $n.l$, $m_l.m_s$ qui seraient incompatibles avec la règle de Pauli. On doit considérer d'ailleurs que les états électroniques qui se déduisent l'un de l'autre par permutation des quantiques m_l et m_s de deux électrons de mêmes quantiques n et l sont complètement équivalents et ne donnent qu'un seul terme. C'est pourquoi on appelle généralement *électrons équivalents* les électrons qui appartiennent à une même sous-couche (n. l).

Il est évident d'après cela que le nombre des termes donnés par une configuration électronique formée d'un nombre x d'électrons équivalents sera moindre que si ces x électrons n'étaient pas équivalents. Mais la règle de Pauli a une autre conséquence. Elle conduit à poser que, si ces x électrons appartiennent à une sous-couche qui serait saturée par q électrons, ils donnent le même nombre de termes que les $q - x$ électrons nécessaires pour saturer cette sous-couche. Etant donné en effet que les sommes des quantiques m_l et m_s sont nulles pour les q électrons d'une sous-couche saturée, il est clair qu'elles doivent avoir des valeurs égales et opposées pour les x premiers électrons et pour les $q - x$ électrons restants; que, par conséquent on doit avoir dans les deux cas le même nombre de valeurs possibles des quantiques globaux S et L. C'est ainsi par exemple que 6 électrons distribués sur une sous-couche 2 p, saturable par 8 électrons, donneront le même nombre de termes (L, S, J) que 2 électrons distribués sur la même sous-couche. La seule différence c'est que, dans le premier cas, les valeurs des termes d'un même multiplet (S. L) seront d'autant plus grandes que leur quantique interne J sera lui-même plus grand contrairement à ce qui a lieu dans le dernier cas. C'est ce qu'on exprime en disant que dans le premier cas, les *multiplets sont inversés*.

Dans tous les cas, on désigne les quantiques S. L. J des différents termes qui correspondent à une même configuration électronique en utilisant la nomenclature déjà introduite. Suivant que leur quantique global L est :

L = 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 ...

on les désigne par l'une des lettres majuscules suivantes :

S P D F G H I K L M N O ...

On indique la multiplicité du système auquel ils appartiennent

écrivant en haut et à gauche de cette lettre la valeur $r = 2S + 1$ cette multiplicité. On indique la valeur de leur quantique bal J en faisant suivre cette lettre d'un indice égal à cette valeur. and on veut représenter l'ensemble des termes d'un même mullet, on met à la suite les uns des autres les indices corresponts aux quantiques J de ses différents termes; on se contente me souvent d'écrire la lettre majuscule qui caractérise le quanue L qui leur est commum et le chiffre de leur multiplicité. C'est si par exemple qu'un terme de quantiques $L = 3$ et $J = \frac{7}{2}$ apparant à un système de multiplicité $r = 4$ sera représenté par le nbole $^4F_{\frac{7}{2}}$, et que l'ensemble du multiplet auquel ce terme partient peut être représenté indifféremment par l'un ou l'autre s symboles $^4F_{\frac{3}{2}\frac{5}{2}\frac{7}{2}\frac{9}{2}}$ ou ^4F.

Mais pour définir complètement un terme, il ne suffit pas de nner ses quantiques S, L, J. Etant donné que ces quantiques it obtenus, pour les termes d'un atome ou d'un ion, à partir des antiques S′, L′ d'un multiplet appartenant à un ion contenant électron de moins, il faut indiquer le symbole de ce multiplet , L′) et les quantiques (n. l) des électrons de la configuration à quelle il correspond, de tous ceux du moins qui ne forment pas e sous-couche saturée; il faut indiquer en outre les quantiques n l de l'électron qui a été ajouté pour obtenir les quantiques gloux S, L, J du terme que l'on considère. A cet effet on utilise la tation habituelle 1 s; 2 s. 2 p; 3 s. 3 p. 3 d; 4 s, ...; et, s'il arrive e plusieurs électrons soient sur la même sous-couche, on le mare en affectant le symbole de cette sous-couche d'un exposant al au nombre des électrons qu'elle contient. C'est ainsi par emple que si le terme $^4F_{\frac{7}{2}}$ considéré plus haut est un terme d'un ome A obtenu en partant d'un multiplet $^3P(L' = 1,\ S' = 1)$ de la nfiguration $(1\ s^2.(2\ s)^2.(2\ p)^2$ de l'ion A^+, et en ajoutant un ctron 3 d, on le caractérisera par le symbole $[(2\ s)^2.(2\ p^2).{}^3P]$. $^4F_{\frac{7}{2}}$.

23° *Les règles de l'analyse des spectres.* — La nature et le mbre des termes qui doivent correspondre aux diverses confirations possibles d'un atome ou d'un ion une fois déterminés, il ite à retrouver ces termes dans le spectre de cet atome ou de cet ı, à reconnaître leurs caractères, à déterminer les valeurs numéques des niveaux d'énergie qu'ils représentent et les configurations ctroniques qui leur correspondent. La tâche est relativement aisée and il s'agit de spectres émis par des atomes ou des ions n'ayant 'un ou deux électrons extérieurs à leurs couches saturées. Mais and il s'agit des spectres plus complexes, émis par les atomes ou s ions ayant plusieurs électrons extérieurs, il faut avoir recours outes sortes de moyens d'information.

Il est nécessaire tout d'abord de distinguer du spectre émis par atome A au cours de la capture de son dernier électron ceux i sont émis par ses ions, de degrés de plus en plus élevés,

A^+, A^{++}, A^{+++}, ... Ces différents spectres doivent être formés par des termes de la forme $\frac{N_e^2 Rc}{(n-\delta)^2}$, n étant le quantique principal de l'électron en voie de capture, N_e l'excès du nombre des charges du noyau sur le nombre des électrons déjà capturés, δ représentant l'effet des actions mutuelles de l'ensemble des électrons de l'atome ou de l'ion. Suivant qu'ils sont émis par l'atome A, par l'ion A^+, par l'ion A^{++}, ..., au cours de la capture de son dernier électron, ils doivent donc admettre pour constante N_e, l'un des nombres 1, 2, 3, ... C'est pourquoi on les appelle souvent respectivement les spectres de AI, de AII, de AIII, ...

Or il est bien évident que ces différents spectres d'un même élément doivent être d'autant plus difficiles à obtenir que leur ordre est plus élevé. Dans une certaine mesure, on peut donc les distinguer les uns des autres en considérant l'ordre dans lequel ils apparaissent quand on soumet l'élément qui les émet à des excitations de plus en plus énergiques. C'est ainsi que les raies appartenant au spectre du premier ordre d'un élément peuvent être obtenues aisément au moyen de l'excitation relativement faible à laquelle ses atomes sont soumis dans l'*arc électrique*, alors que les raies des spectres d'ordre supérieurs n'apparaissent avec leur pleine intensité que sous l'excitation d'*étincelles* de potentiels explosifs élevés.

Dans tous les cas il y a avantage à tenir compte des degrés de multiplicité des systèmes de termes dont ces différents spectres doivent être composés. Etant donné que la multiplicité $r = 2S + 1$ des termes d'un atome ou d'un ion ayant un électron unique est toujours $r = 2$, puisqu'alors on a forcément $S = \frac{1}{2}$; étant donné d'autre part que les quantiques S des termes d'un atome ou d'un ion s'obtiennent à partir des quantiques globaux S' de l'ion qui contient un électron de moins au moyen de la règle $S = S' \pm \frac{1}{2}$, il est évident en effet que les multiplicités des termes qui peuvent figurer dans le spectre d'un atome ou d'un ion doivent être : toutes *paires* si le nombre des électrons de cet atome ou de cet ion est *impair*, toutes *impaires* si le nombre de ces électrons est *pair*. C'est ainsi qu'avec 2 électrons on peut avoir des termes de multiplicité $r = 1$ et $r = 3$ correspondant à $S = S' - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ et à $S = S' + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$; qu'avec 3 électrons, on peut avoir les multiplicités $r = 2$ et $r = 4$ correspondant : la première, soit à $S = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, soit à $S = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, la seconde à $S = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$. Si donc on considère une série d'atomes ou d'ions dont chacun contient un électron de plus que le précédent, il est clair qu'on doit rencontrer alternativement des multiplicités paires et des multiplicités impaires; c'est la *loi de l'alternance des multiplicités de Rydberg et Sommerfeld.*

14° Cette loi, qui a une portée tout à fait générale, puisqu'elle pend seulement du *nombre* des électrons d'un atome ou d'un ion, . extrêmement utile pour distinguer les spectres d'ordres consétifs d'un même élément. Les multiplets de raies que l'on peut ıcontrer dans un spectre doivent en effet avoir en général des uctures différentes suivant qu'ils résultent de combinaisons de ıltiplets de termes à multiplicité paire ou à multiplicité paire. On ne peut cependant être tout à fait sûr d'avoir attribué aque raie au spectre de l'ordre qui convient que lorsqu'on a ectivement déterminé les quantiques (S, L, J) et (S', L', J') des ux termes dont elle est une combinaison. Or pour cela il faut ir compte tout d'abord des *règles de sélection* auxquelles ces nbinaisons sont assujetties.

Celle de ces règles qui se rapporte au quantique S, ou, ce qui ient au même à la multiplicité $r = 2S + 1$ est évidemment $= 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ ou $\Delta r = 0, \pm 2, \pm 4, \ldots$, puisque dans un me spectre les multiplicités sont toutes de même parité; mais doit noter aussi que dans les spectres des éléments légers, les ıbinaisons donnant les raies les plus intenses sont celles qui se ıt entre termes de même multiplicité ($\Delta S = 0$). Etant donné la nification mécanique du quantique global J, il est évident de me que la règle de sélection correspondante doit être encore $= 0$ ou ± 1 et que les combinaisons $\Delta J = 0$ doivent être exclues and $J = J' = 0$. Quant à la règle de sélection relative au quanue L, il est clair qu'elle doit dépendre de la façon dont ce quanue global a été obtenu à partir des quantiques l des électrons l'atome ou de l'ion considéré. On a été amené ainsi à disguer deux sortes de termes : les *termes pairs* qui correspondent ıne configuration d'électrons dont les quantiques l ont pour nme un nombre pair, les termes *impairs* pour lesquels cette nme est un nombre impair. On distingue ces derniers en ajou.t en exposant, à droite de la lettre majuscule qui représente leur antique L, le signe ° employé pour désigner les degrés. C'est si que deux termes de même quantique $L = 0$ seront désignés la notation S ou S° selon qu'ils sont pairs ou impairs. Suiıt cette nomenclature, les seules combinaisons permises normaıent sont des combinaisons telles que $\Delta L = 0$ ou ± 1 se faisant *re termes de parités différentes*. C'est ainsi que sont interdites malement les combinaisons entre les différents termes de même ité qui peuvent correspondre à la configuration de moindre rgie d'un atome ou d'un ion. Ce qui fait que, si le plus grand de termes représente l'état le plus stable de cet atome ou de cet , les autres sont des *états métastables* ayant aussi une grande bilité.

a considération de ces règles de sélection facilite déjà singulièıent la recherche des termes d'un spectre. Quand cependant il ;it de spectres très complexes, il est nécessaire d'avoir recours d'autres moyens d'informations. Le plus sûr est celui que rnit l'étude de l'effet Zeeman. Tant que le champ magnétique ployé est assez faible pour n'établir entre les composantes gnétiques de chaque raie d'un même multiplet de raies que des

écarts très faibles par rapport aux écarts naturels des raies de ce multiplet, ces raies se décomposent d'une façon qui est déterminée complètement par les quantiques (S, L, J) des termes dont elles sont des combinaisons. Les composants magnétiques de chaque raie s'obtiennent alors généralement en appliquant les mêmes règles que dans le cas des atomes du second groupe du tableau périodique. Il suffit de donner au facteur g de Landé les valeurs qui correspondent aux quantiques S, L, J des termes considérés. C'est qu'alors les actions mutuelles des électrons sont telles que leurs moments angulaires admettent bien des résultantes. $\mathfrak{L} = \sqrt{L(L+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$ et $\mathfrak{S} = \sqrt{S(S+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, se composant en une résultante générale $\mathfrak{J} = \sqrt{J(J+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$. Dans ces conditions, l'examen du type de décomposition d'une raie donne immédiatement les caractéristiques S, L, J des termes dont elle est une combinaison. Ces conditions, il est vrai, ne sont pas toujours réalisées exactement, et la façon dont chaque terme S, L, J se décompose sous l'influence d'un champ magnétique ne correspond pas toujours aux valeurs normales des facteurs g de la formule de Landé. Même dans ce cas, on peut utiliser encore avec fruit les résultats fournis par l'étude de l'effet Zeeman, à la condition de considérer à la fois tous les termes qui correspondent à une même configuration de l'atome ou de l'ion qu'on étudie et à un même multiplet de l'ion de degré immédiatement supérieur. La somme des coefficients g de tous ceux de ces termes qui ont le même quantique J est en effet le même que si tous leurs coefficients g avaient les valeurs données par la formule de Landé.

Il n'est pas toujours possible malheureusement d'étudier l'effet Zeeman des raies d'un spectre, soit qu'on ne puisse pas les obtenir avec une intensité suffisante, soit que ces raies se trouvent dans une région spectrale difficilement accessible.

Dans ce cas, on peut s'aider de la considération des intensités relatives que doivent avoir les raies d'un même multiplet. Il est évident en effet que les plus intenses sont celles qui correspondent à des combinaisons entre les termes des quantiques J les plus élevés, puisqu'un état stationnaire de quantique J peut être réalisé de $2J+1$ manières, d'autant plus fréquemment par conséquent que son quantique J est plus grand. On peut s'aider aussi de la considération des intervalles qui doivent exister entre les termes des différents multiplets correspondant à une même configuration électronique. Si l'on se trouve dans les conditions où les coefficients g de Landé auraient leurs valeurs normales, les termes d'un même groupe qui appartiennent à des systèmes de multiplicités différentes doivent être séparés par des intervalles beaucoup plus grands que ceux qui appartiennent à des multiplets différents d'un même système ; ceux qui appartiennent à des multiplets différents doivent être séparés de même par des intervalles beaucoup plus grands que ceux qui appartiennent à un même multiplet ; les termes d'un même multiplet doivent être séparés par des intervalles d'autant plus grands que leurs quantiques J sont plus

vés. Dans un groupe de termes comprenant des systèmes de ıltiplets de multiplicités différentes, ce sont d'ailleurs les rmes de la multiplicité $r = 2S + 1$ la plus élevée et, dans ıque système, les termes du quantique L le plus élevé que vent avoir les valeurs numériques les plus grandes et corres-ıdre aux niveaux d'énergie les plus profonds. De l'évaluation ; actions mutuelles des moments magnétiques des électrons, ısi bien que du calcul de leurs actions de résonance il résulte effet que le niveau d'énergie d'un atome ou d'un ion est ılus profond possible quand les moments magnétiques de rotation ses électrons extérieurs ont tous le même sens et qu'il en est de me de leurs moments magnétiques de translation.

)ans tous les cas, la recherche des termes d'un atome ou d'un ı est grandement facilitée quand on connaît déjà ceux d'un certain mbre d'ions ayant, avec des charges nucléaires différentes, le me nombre d'électrons. Il est évident en effet que tous ces ectres doivent être formés par des termes de mêmes multipli-és. Mais pour ce qui concerne les atomes et les ions des éléments ; courtes périodes, la ressemblance des spectres émis par des ıfices isoélectroniques ne se borne pas là. Etant donné que configuration normale de chacun de ces atomes est la même e les configurations de moindre énergie des ions qui, avec des arges nucléaires différentes, ont les mêmes nombres d'électrons, doit admettre que les spectres émis par les ions ayant le même mbre d'électrons que l'un de ces atomes doivent être formés par s termes de mêmes caractéristiques (S, L, J) et se rapportant x mêmes configurations électroniques : c'est la *loi du déplace-nt des structures spectrales de Kossel et de Sommerfeld*. Tant e s'applique cette loi, l'accroissement de la charge nucléaire d'un ı à l'autre de la série doit se manifester par un accroissement gulier des intervalles entre les termes qui correspondent à une nfiguration électronique de même type, ce qui permet de fixer grandeur des intervalles entre les termes que l'on cherche dans spectre qu'on étudie.

25° La considération des relations entre les spectres émis par un ıme et par les ions qui ont le même nombre d'électrons est aussi rticulièrement avantageuse pour la détermination des *valeurs mériques* des termes de ces spectres. Si, à la vérité, il s'agit ulement de déterminer les valeurs relatives des termes d'un ectre par rapport à celles de l'état de moindre énergie de l'ion de l'atome qui l'émet, il suffit de déterminer le fréquences s raies qui correspondent au retour de cet atome ou de cet ı à son état de moindre énergie. Or, s'il s'agit d'un atome utre, ces raies se distinguent de toutes les autres en ce ı'elles peuvent être absorbées par le corps capable de les ıettre, sans que, dans les conditions où il se trouve, il les émette 'ectivement. Dans tous les cas, les plus intenses de ces raies sont ; *raies ultimes* de l'atome ou de l'ion considéré, savoir celles qu'il ıet encore avec une intensité notable quand il n'existe plus qu'à tat de traces.

Mais quand il s'agit des *valeurs absolues* des termes d'un spectre,

on ne peut les obtenir *directement* que si, dans le spectre considéré, on a trouvé plusieurs termes de mêmes quantiques (S, L, J qui correspondent à des configurations électroniques différant seulement par le quantique principal n de l'électron en voie de capture. Tous ces termes, de la forme $N_e^2 \frac{Rc}{(n-\delta)^2}$, forment alors une série de Rydberg s'ordonnant suivant les valeurs croissantes du quantique principal n. S'ils sont assez nombreux pour qu'on puisse déterminer la loi de variation du facteur correctif δ d'un terme de la série au suivant, on n'a aucune difficulté à obtenir leurs valeurs absolues. Dans les spectres complexes, il est malheureusement assez rare qu'on trouve des séries de termes assez longues pour éliminer l'effet de la variation du facteur δ. Les valeurs absolues que l'on peut obtenir directement ne sont alors que des valeurs plus ou moins grossièrement approchées. Mais on peut les améliorer, en considérant les termes qui se correspondent dans les spectres émis par des ions ayant le même nombre d'électrons que l'atome ou que l'ion en question; les valeurs de racines carrées de ces termes varient en effet à peu près linéairement le long d'une telle série de spectres de sorte que si l'on en connaît un assez grand nombre, les autres peuvent être, suivant le cas, interpolées ou extrapolées (*fig.* 26).

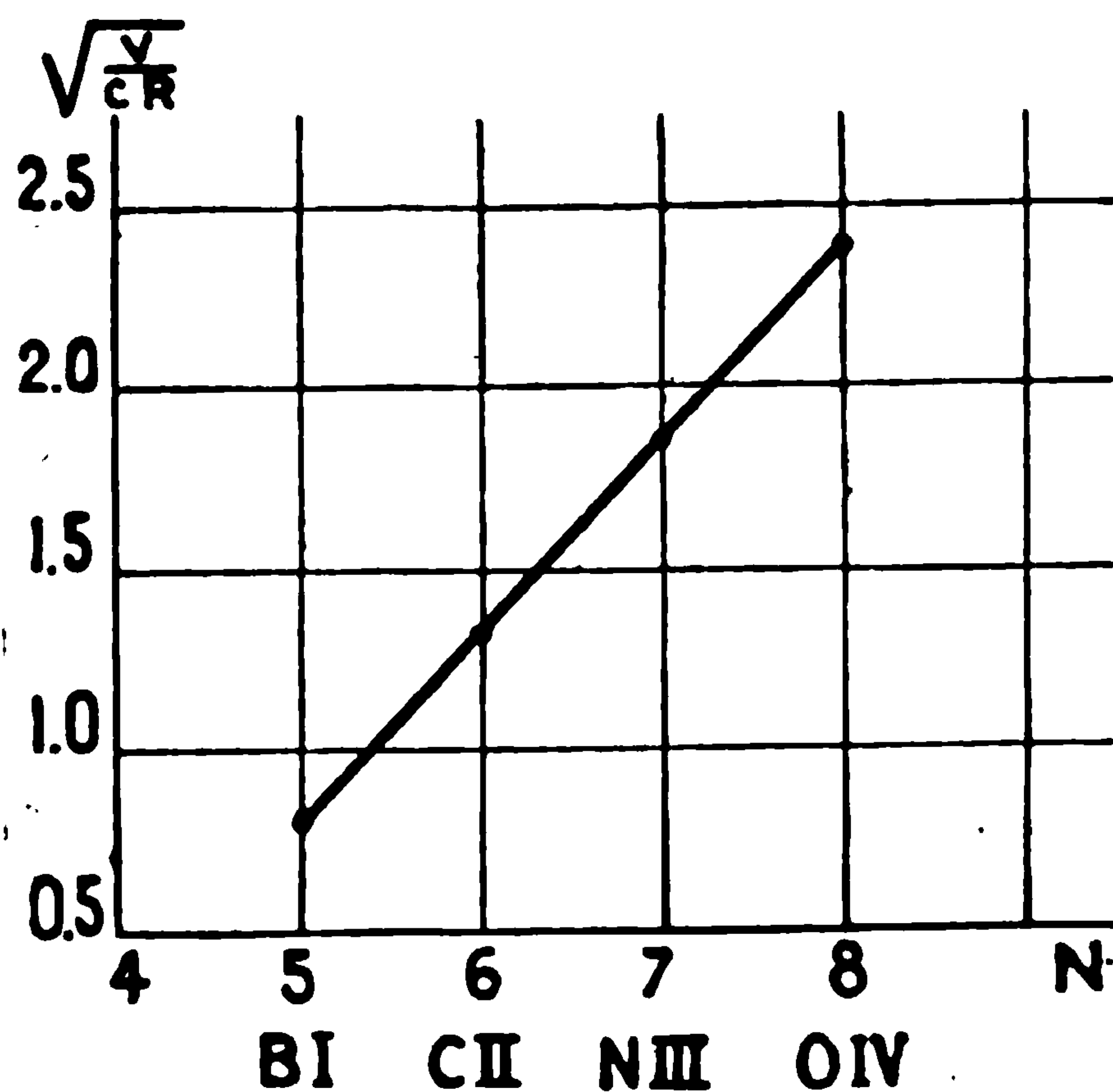


Fig. 26.

On peut d'ailleurs compléter et contrôler les résultats fournis par les observations spectroscopiques en déterminant le potentiel V sous lequel doivent être lancés des électrons pour ioniser un atome ou élever d'une unité le degré d'ionisation d'un ion. Le produit εV de ce *potentiel d'ionisation* V par la charge ε de l'électron mesure l'énergie nécessaire pour expulser un électron en dehors de la sphère d'attraction du reste de l'atome ou de l'ion considéré ; il

présente le produit par la constante h du terme $N_e \cdot \frac{Rc}{(n-\delta)^2}$ qui
rrespondait à l'état où se trouvait cet atome ou cet ion quand on
bombardé d'électrons. Comme cet état ne peut être que l'état de
oindre énergie ou l'un des états métastables voisins, on obtient
ısi immédiatement les valeurs absolues de termes correspon-
nts.

26° Quand on a ainsi les caractéristiques S, L, J des termes d'un
ectre et leurs valeurs numériques $N_e^2 \frac{Rc}{(n-\delta^2)}$, on n'a généraie-
ent aucune difficulté à fixer les quantiques n et l définissant les
nfigurations électroniques qui leur correspondent.

Si en effet, on met à part le quantique principal n de l'électron
voie de capture, tous les autres quantiques n et l de la configu-
tion qui correspond à un groupe de termes observés se déduisent
ımédiatement de la comparaison des caractères de ces termes
ec ceux des termes prévus d'après les règles de Hund et de Pauli.
ıant au quantique principal n de l'électron en voie de capture, il
déduit des valeurs numériques $N_e^2 \frac{Rc}{(n-\delta)^2}$ des termes considé-
s. La déduction est immédiate quand le quantique l de cet élec-
on a une valeur élevée correspondant à une orbite électronique
faible excentricité. Tout se passe alors comme si cet électron
trouvait toujours à l'extérieur de l'amas des électrons déjà
pturés par le noyau. Dans ces conditions ses niveaux d'énergie
doivent différer que très peu des niveaux d'énergie *de même
antique principal* de l'électron unique d'un ion hydrogénoïde
charge nucléaire $N_e . \varepsilon$. Mais il n'en est plus de même quand
quantique l est assez petit pour que l'orbite électronique
rrespondante pénètre à l'intérieur de l'amas des électrons déjà
pturés. Il peut arriver alors que le nombre $n^* = n - \delta$, qui inter-
ent dans l'expression d'un terme $N_e^2 . \frac{Rc}{(n-\delta)^2}$, soit notablement
us petit que le quantique principal n de ce terme. Mais il est
en évident que cette différence $n - n^*$ doit être d'autant plus
tite que l'excès $N_e . \varepsilon$ de la charge $N . \varepsilon$ du noyau sur la somme des
arges des électrons déjà capturés est plus considérable. Pour
iter toute ambiguité sur le quantique principal qu'il convient
ıttribuer à un terme $\frac{Rc}{(n-\delta)^2}$ d'un atome, il suffira donc de com-
rer le quantique effectif $n^* = n - \delta$ de ce terme avec ceux des
mes correspondants dans les termes des ions qui ont, avec des
arges nucléaires plus grandes, le même nombre d'électrons que
t atome. C'est ainsi par exemple qu'on a pu retrouver les quan-
ques principaux $n = 2$ et $n = 3$ attribués aux termes qui corres-
ndent respectivement à l'état normal de l'atome de Lithium et
l'atome de Sodium. Si en effet on considère les quantiques
ectifs n^* des termes fondamentaux de LiI, BeII, BiII, CIV et
NaI, MgII, AlIII, SiIV, PV, SVI, on voit, sur le tableau suivant,
'ils tendent respectivement vers $n = 2$ et $n = 3$.

Spectres....	Li I	B II	B III	C IV		
n^*	1,59	1,73	1,80	1,89		

Spectres....	Na I	Mg II	Al III	Si IV	P V	S VI
n^*	1,63	1,90	2,08	2,20	2,30	2,37

27° *Les énergies d'ionisation des atomes des courtes périodes et leurs électrovalences.* — Grâce à l'application systématique des règles indiquées ci-dessus, on est arrivé à établir la structure d'un grand nombre de spectres des éléments des courtes périodes. On a pu s'assurer en particulier que, conformément aux prévisions de la théorie, ceux qui sont émis par des édifices isoélectroniques ont des structures de même type.

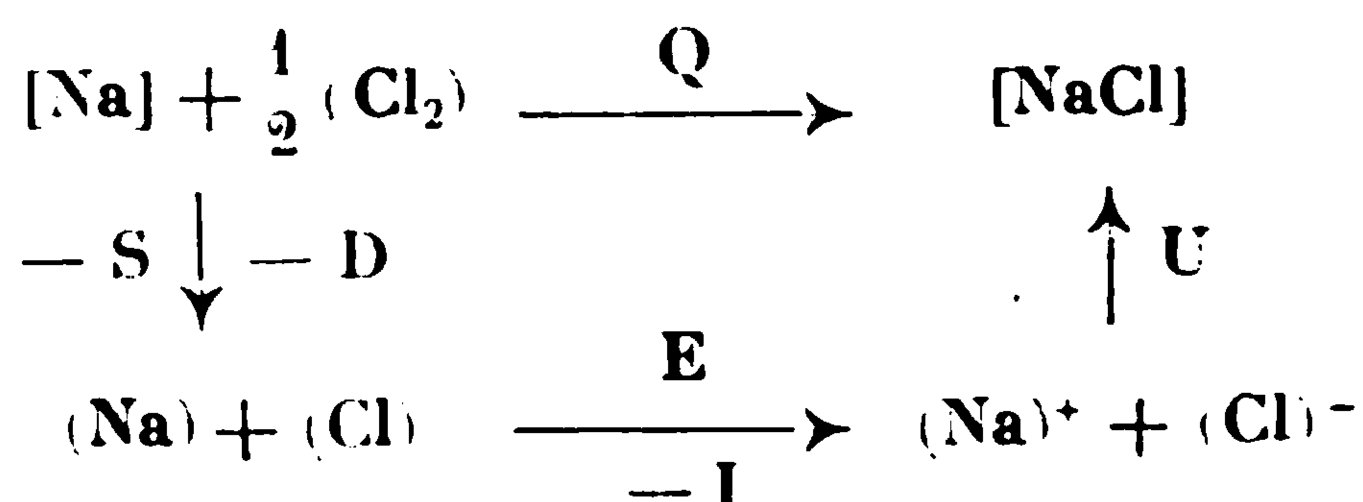
Pour la plupart de ces spectres, on a pu déterminer le caractère des termes spectraux qui correspondent à la configuration et à l'état de moindre énergie de l'édifice électronique qui les émet. On a même pu déterminer les valeurs numériques de ces termes. Dans le tableau suivant, qui donne les valeurs de ces termes fondamentaux, on n'a exprimé ces valeurs, non à l'échelle des fréquences $\nu = \frac{c}{\lambda}$, ni à celle, communément adoptée en spectroscopie, des nombres d'ondes par centimètre $\frac{1}{\lambda}$. On aurait eu à écrire des nombres trop grands. On a donné le potentiel V en volts sous lequel il faut lancer des électrons afin de leur communiquer l'énergie nécessaire pour ioniser chacun des atomes considérés ou pour élever d'une unité le degré d'ionisation de chacun de leurs ions. Pour évaluer en grandes calories l'énergie correspondant aux potentiels d'ionisation donnés dans le tableau il suffit de les multiplier par 23,07.

A partir de ces données, il est possible maintenant de s'expliquer comment les éléments du commencement de chaque période peuvent former avec ceux qui précèdent les gaz rares, des molécules polaires formées d'ions de polarités opposées. A la vérité il ne suffirait pas de considérer uniquement l'énergie nécessaire pour transformer les atomes donnés dans le tableau ci-après en des ions de degrés plus ou moins élevés. Si en effet on compare l'énergie nécessaire pour transformer, par exemple, l'atome de Ne en un ion Ne^+, à celles qui sont exigées respectivement pour transformer un atome de Mg en un ion Mg^{++} et un atome de Al en un ion Al^{+++}, on voit que c'est la première qui est la plus petite. Elle correspond à un potentiel de 21,47 volts, alors que la seconde correspond à 7,1 + 14,97 = 22,58 volts et la troisième à un potentiel de 5,95 = 18,14 + 28,32 = 52,41 volts. Et cependant, on connaît des composés tels que MgF_2 et AlF_3, alors que la combinaison NeF n'existe pas.

C'est qu'en effet l'énergie d'ionisation du constituant positif d'une molécule polaire n'entre pas seule en ligne de compte dans les con-

…tions électroniques L 2p	M 3s	3p	3d	Terme fondamental	Potentiels d'ionisation des atomes et des ions							
Période hydrogène-hélium.												
				$^2S_{1/2}$	H	13,54	HeII	54,16				
				$^1S_0$	HeI	24,48						
Période lithium-néon.												
				$^1S_0$			LiII	[80]				
				$^2S_{1/2}$	LiI	5,36	BeII	18,13	BIII	37,75	CIV	64,17
				$^1S_0$	BeI	9,29	BII	[23]	CIII	46,34	NIV	
1				$^2P_{1/2}$	BI	8,28	CII	24,28	NIII	47,17	OIV	[76,9]
2				$^3P_0$	CI	11,22	NII	29,50	OIII	55,0		
3				$^4S_{1/2}$	NI	14,50	OII	34,94	FIII	[62]		
4				$^3P_2$	OI	13,56	FII	[34,9]				
5				$^2P_{3/2}$	FI	[17,3]	NeII	40,89				
6				$^1S_0$	NeI	21,47						
Période sodium-Argon.												
6				$^1S_0$			NaII	47.02				
6	1			$^2S_{1/2}$	NaI	5,11	MgII	14,97	AlIII	28,32	SiIV	43,95
6	2			$^1S_0$	MgI	7,61	AlII	18,14	SiIII	33,34	PIV	48
6	2	1		$^2P_{1/2}$	AlI	5,95	SiII	16,27	PIII	30,02	SIV	47,08
6	2	2		$^3P_0$	SiI	8,14	PII	19,81	SIII	34,9		
6	2	3		$^4S_{1/2}$	PI	[10,5]	SII	23,32	ClIII	39,7		
6	2	4		$^3P_2$	SI	10,3	ClII	[23,9]				
6	2	5		$^2P_{3/2}$	ClI	[12,9]	AII	27,62				
6	2	6		$^1S_0$	AI	15,69						

ditions de possibilité de sa formation. Si, par exemple, on considère la formation du sel solide [NaCl] à partir du [Na] métallique et du chlore à l'état de gaz (Cl_2), on peut imaginer, avec Born, qu'elle se fait suivant le processus figuré ci-dessous :



Le [Na] métallique est transformé en (Na) gazeux, ce qui exige qu'on lui fournisse une certaine quantité d'énergie représentée par sa *chaleur de sublimation* par atome-gramme S; les atomes de (Na) sont transformés en ions $(Na)^+$, ce qui exige qu'on leur fournisse par atome-gramme un nombre de calories I égal au produit du potentiel d'ionisation du sodium par 23,07.

D'autre part, les molécules de chlore sont dissociées en atomes, ce qui exige qu'on leur fournisse par atome-gramme un nombre de calories représentant leur énergie de dissociation D. Ces atomes sont ensuite transformés en ions $(Cl)^-$; grâce à leur *affinité électronique*, ils libèrent alors une quantité d'énergie E d'autant plus grande que le niveau de moindre énergie d'un ion $(Cl)^-$ est plus inférieur à celui d'un atome neutre normal (Cl).

Il ne reste plus qu'à laisser les ions gazeux $(Na)^+$ et $(Cl)^-$ se rapprocher sous l'influence de l'attraction de leurs charges opposées, jusqu'à ce qu'ils soient assez près pour que cette attraction soit équilibrée par les répulsions mutuelles de leurs électrons respectifs. Ils donnent ainsi le sel cristallisé [NaCl] en libérant pour chaque molécule-gramme de sel une quantité d'énergie U qu'on appelle, avec Born, l'*énergie réticulaire* du sel considéré. La chaleur de formation du sel est ainsi :

$$Q_{NaCl} = - S_{Na} - I_{Na} - D_{Cl} + E_{Cl} + U_{NaCl}$$

Or, pour que le sel puisse se former quand on opère au zéro absolu, il suffit que sa chaleur de formation soit positive. A la température ordinaire, on n'a pas, il est vrai, un critérium aussi simple. En toute rigueur en effet, c'est le signe de la variation de l'*énergie libre* d'un système qui donne le sens de sa transformation. On peut considérer néanmoins qu'une combinaison est sûrement impossible quand sa chaleur de formation est négative et a une valeur absolue supérieure à une vingtaine de calories, qu'elle est sûrement possible quand sa chaleur de formation est positive et supérieure à une vingtaine de calories. Dans tous les cas, les combinaisons les plus stables doivent être celles qui correspondent aux plus grandes chaleurs de formation.

Pour savoir si deux éléments peuvent se combiner, il suffit donc de connaître les différentes quantités qui entrent dans sa chaleur de formation. Or la chaleur de sublimation S et l'énergie de disso-

iation D peuvent être obtenues par des mesures thermo-chimiques ; énergie réticulaire U peut être calculée pour chaque type de ·seaux cristallins. Si donc on connaît l'énergie d'ionisation I des tomes qui doivent se trouver dans les molécules à l'état d'ions ositifs, il ne reste plus qu'à déterminer l'affinité électronique E es atomes qui doivent s'y trouver à l'état d'ions négatifs. Contrai-ement à ce qu'on avait cru un moment, on n'est pas arrivé encore la déduire de l'étude des spectres des atomes. Mais on peut obtenir à partir de la formule écrite ci-dessus, en considérant des ombinaisons dont la chaleur de formation a été mesurée directe-ient. C'est ainsi qu'on est arrivé à obtenir les nombres suivants, ui expriment, en calories par atome-gramme, l'énergie E libérée ans la formation des ions négatifs des atomes des courtes ériodes :

$C^{4-} \ll 0$ $N^{3-} \ll 0$ $O^{2-} = 0$ environ $F^{-} = 94$
$S^{2-} = 40$ environ $Cl^{-} = 88$

Ce ne sont là, à la vérité, que des valeurs approchées. Elles suf-ent néanmoins pour montrer que les atomes des gaz rares ne euvent former avec les atomes à affinité électronique des molé-ules polaires ; pour montrer aussi que, dans toutes les molécules olaires composées d'atomes appartenant aux éléments des courtes ériodes, les atomes fournissant les ions positifs ne cèdent jamais ue des électrons appartenant à leur courbe extérieure ; pour mon-er enfin que *les plus stables de ces molécules sont celles où s ions ont une électrovalence égale au nombre des électrons ctérieurs des atomes correspondants.* C'est ce que la figure ci-contre *'ig.* 27) met en évidence pour ce qui concerne les combinaisons

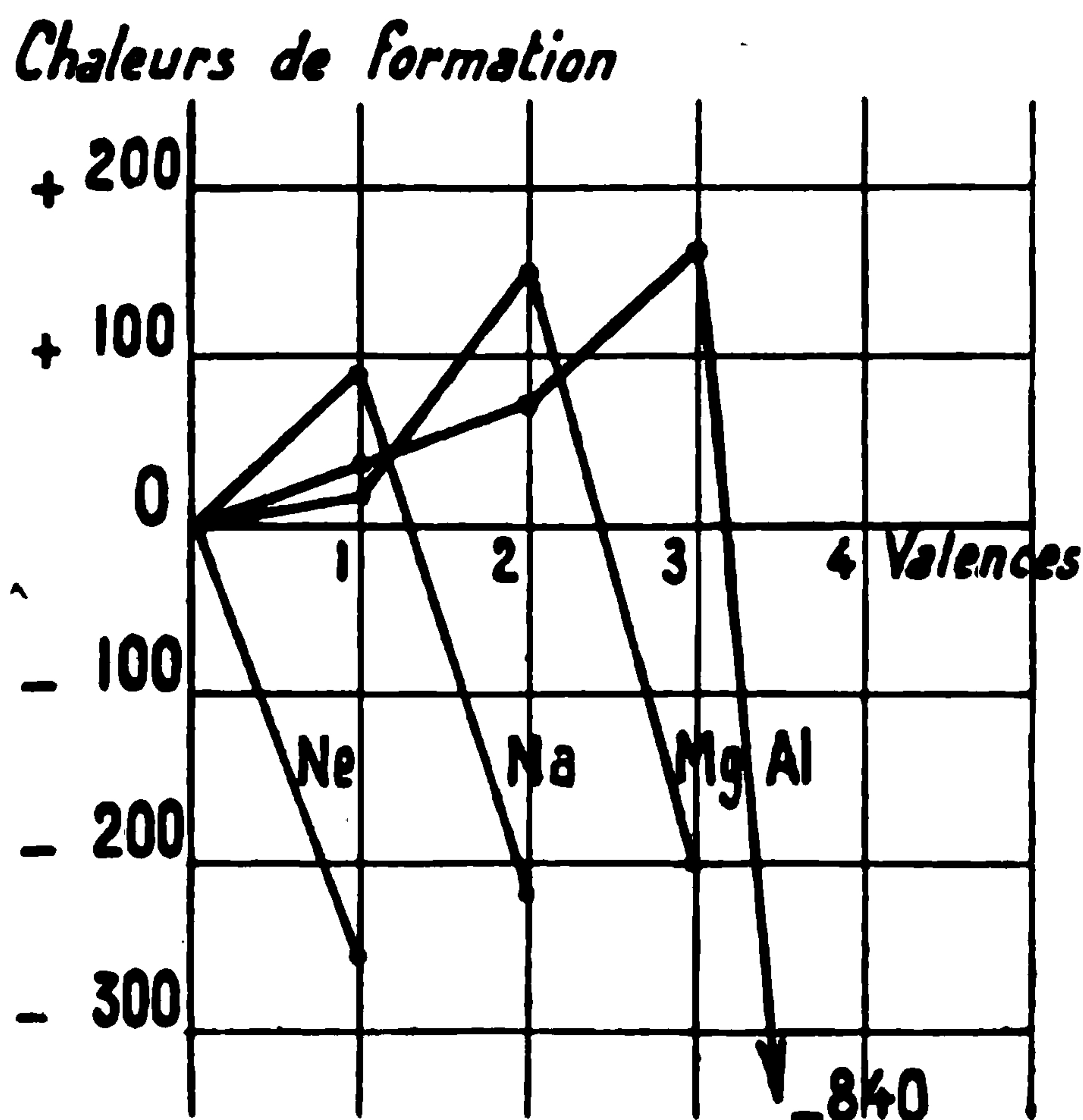


Fig. 27.

avec le chlore. On voit que les combinaisons NeCl, $NaCl_2$, $MgCl_3$, $AlCl_4$ correspondraient à des chaleurs de formation négatives, que les combinaisons MgCl, AlCl et $AlCl_2$ correspondent seulement à des chaleurs de formation égales respectivement à 18, à 35 et à 75 calories, alors que les combinaisons $MgCl_2$ et $AlCl_3$ correspondent respectivement à des chaleurs de formation de 151 et de 165 calories.

28° *Les degrés de multiplicité des termes spectraux, des atomes et leurs valences non polaires.* — Les données fournies par l'analyse des spectres des atomes ont permis encore d'interpréter la façon dont ils peuvent se combiner en formant des molécules dans lesquelles ils se trouvent, non plus à l'état d'ions, mais à l'état d'atomes neutres. Dès 1916, Lewis avait émis l'idée que, dans les combinaisons de cette sorte, les électrons extérieurs des atomes composants sont distribués aussi de façon à avoir des configurations stables analogues à celles des électrons des atomes des gaz rares, mais que, contrairement à ce qui a lieu dans les molécules polaires, un même électron peut appartenir à deux atomes à la fois et contribuer à la stabilité de chacun d'eux. D'après cela, on pouvait se figurer par exemple que, dans une molécule d'hydrogène, chacun des deux atomes composants partage avec l'autre la possession de l'électron qui, avant leur liaison, lui appartenait en propre, comme si les deux électrons de la molécule décrivaient des orbites entourant les noyaux des deux atomes. On s'expliquait ainsi que les proportions suivant lesquelles deux atomes peuvent entrer dans de telles combinaisons soient déterminées encore par le nombre de leurs électrons extérieurs. Mais il restait à fixer les conditions de formation de ces combinaisons. C'est ce qu'on est arrivé à faire dans une large mesure, depuis que Heitler et London (1927) ont introduit les méthodes de la mécanique ondulatoire pour traiter les actions mutuelles des atomes. En tenant compte de la règle de Pauli, il a été possible dès lors de rattacher les valences des atomes neutres aux multiplicités de leurs termes spectraux.

Heitler et London ont considéré d'abord les conditions dans lesquelles deux atomes d'hydrogène à l'état normal peuvent se combiner entre eux. Dans ce cas simple, on se rend compte aisément qu'il serait vain de chercher à déterminer les actions mutuelles de deux atomes neutres en s'en tenant aux modèles atomiques de Bohr. Suivant les positions constamment variables des électrons par rapport à leurs noyaux, ces actions en effet seraient tantôt des attractions, tantôt des répulsions, de grandeurs constamment variables. Aussi bien Heitler et London sont-ils partis de la considération de la figure statistique de l'atome fournie par la mécanique ondulatoire. De même qu'Heisenberg avait fait pour traiter les actions mutuelles des deux électrons de l'atome d'hélium, ils ont assimilé l'ensemble des deux atomes d'hydrogène agissant l'un sur l'autre à un système de deux oscillateurs identiques couplés. Ils ont trouvé de même que, du fait de la *résonance*, l'énergie des actions mutuelles de ces deux atomes admet deux systèmes de valeurs correspondant à deux modes d'action différents. Dans le premier, qui correspond au cas où les élec-

·ons des deux atomes auraient les quatre mêmes nombres quan-ques $n=1$, $l=0$, $m_l=0$, $m_s=\pm\frac{1}{2}$, les deux atomes doivent se ·pousser quelle que soit leur distance (1). Mais il n'en est pas de ıême dans le second, qui correspond au cas où les deux électrons, ›ut en ayant les mêmes quantiques $n=1$, $l=0$, $m_l=0$, ont des uantiques m_s de valeurs opposées $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$. L'action mutuelle es deux atomes est alors la résultante d'une *attraction* et d'une *épulsion*, qui étant prépondérantes : l'attraction aux grandes dis-ınces, la répulsion aux distances très courtes, s'équilibrent quand ı distance des deux noyaux atomiques est égale à 1,43 fois le ayon $a_0=0{,}532\ 10^{-8}$ cm. de l'orbite normale de l'électron de chaque tome. L'énergie des actions mutuelles des deux atomes passe par ın minimum pour cette distance, qu'on peut considérer comme la listance des noyaux des deux atomes formant une molécule d'hy-lrogène (*fig.* 28). La valeur de cette énergie minimum correspond

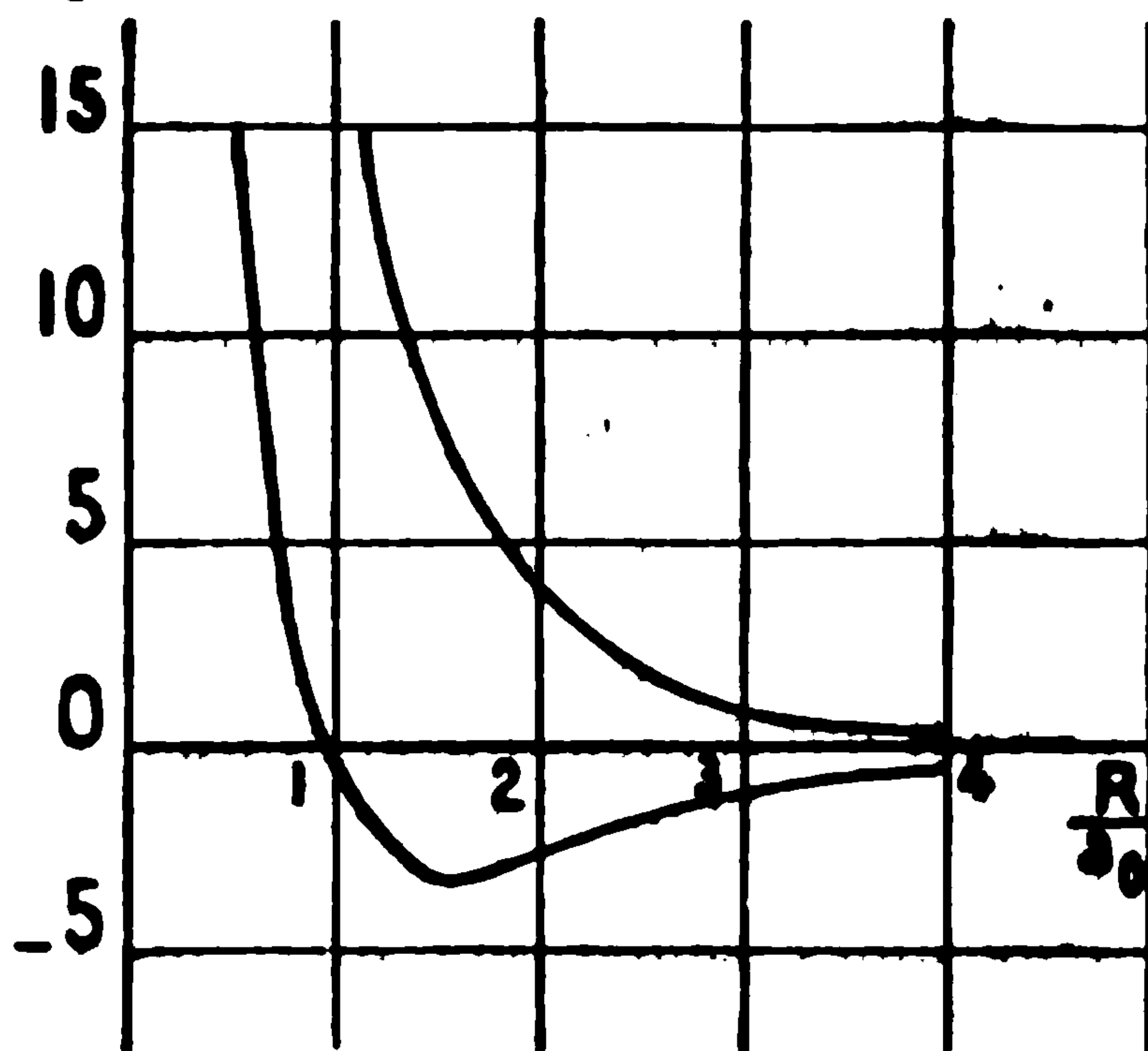


Fig. 28.

n effet, d'aussi près que le permet l'approximation avec laquelle lie a été calculée, avec l'énergie qui a été trouvée nécessaire pour liasocier une molécule d'hydrogène. Si on exprime cette valeur en lonnant le potentiel V, dont le produit par la charge ε de l'électron ui serait égal, on trouve qu'elle correspond à 3,8 volts, alors que énergie de dissociation mesurée correspond à 4,3 volts. Que si l'ailleurs, on calcule la distribution de la densité électrique dans : nuage de Schrœdinger représentant la molécule ainsi obtenue, n trouve les courbes d'égale densité données dans la figure

(1) Un calcul plus précis montre que, pour les distances voisines e 5.10^{-8} cm, les deux atomes s'attirent, mais beaucoup trop faible-ıent pour pouvoir se lier en une molécule.

ci-dessous (*fig.* 29). On voit que les plus extérieures de ces combes enveloppent les deux noyaux atomiques, comme si, conformément au postulat de Lewis, chacun des deux électrons de la molécule appartenait dans une certaine mesure à ces deux atomes à la fois.

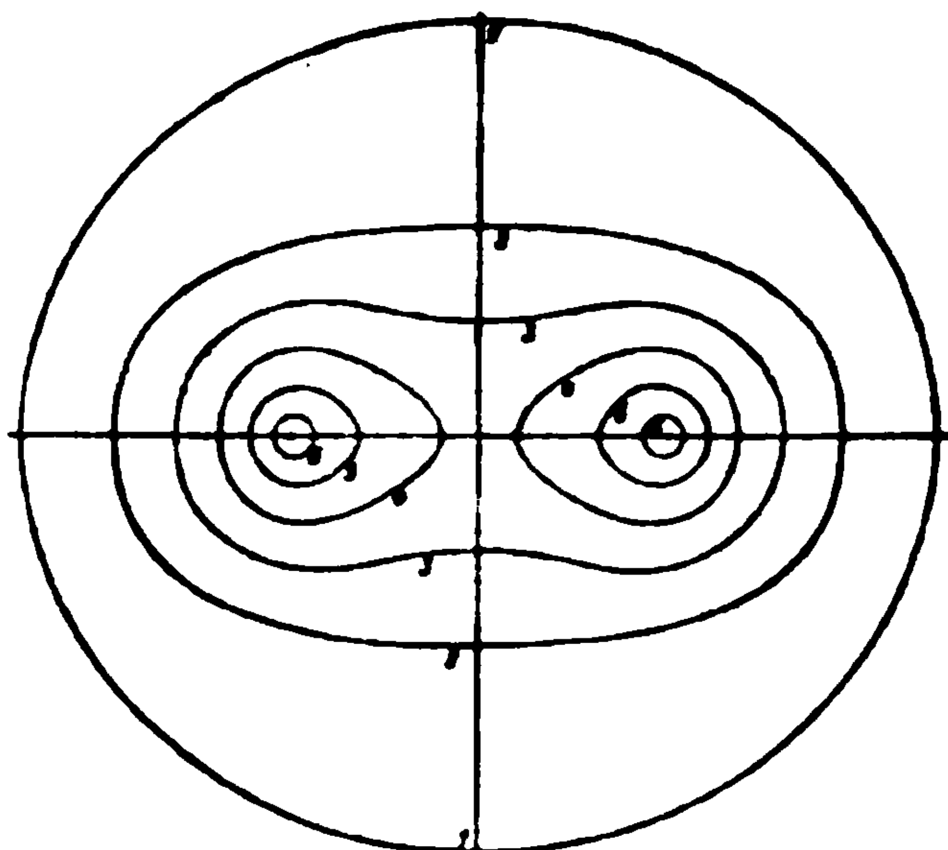


Fig. 29.

Le problème de la molécule d'hydrogène une fois résolu. Heitler et London étudièrent ensuite les actions mutuelles de deux atomes d'hélium à l'état normal, Comme d'après la règle de Pauli, les deux électrons d'un atome d'hélium à l'état normal ont toujours des quantiques m_s de valeurs opposées $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$; comme par conséquent deux atomes d'hélium à l'état normal doivent être toujours de tout point identiques, on devait s'attendre qu'ils ne puissent agir l'un sur l'autre que d'une seule façon, qu'ils ne puissent que se *repousser*, comme le font deux atomes d'hydrogène quand ils sont de tout point identiques, et que par conséquent ils ne peuvent s'associer en une molécule. C'est, en effet, ce que trouvèrent Heitler et London.

London (1928) fit alors remarquer que l'opposition qui existe ainsi, du point de vue de la possibilité de liaisons non polaires. entre les atomes d'hydrogène et d'hélium pouvait être généralisée. Dans le cas de l'hélium, dont les atomes ne peuvent s'associer en molécules, on a, en effet, des atomes dont les deux électrons, de mêmes quantiques n, l, m_l et de quantiques m_s opposés, forment ce qu'on peut appeler une *paire de Pauli.* Dans le cas de l'hydrogène, où l'on a des atomes dont l'électron unique n'est forcément accouplé à aucun autre, la formation d'une molécule H_2 n'est possible que si les deux électrons des deux atomes composants peuvent former ensemble une paire de Pauli. Partant de là, London posa que d'une façon générale, un atome neutre ne peut se combiner avec un autre atome neutre que si chacun d'eux contient au moins un électron, non accouplé déjà en une paire de Pauli avec un électron du même atome, mais capable de former avec un électron de l'autre une paire de Pauli. Ce qui l'amena à énoncer la règle suivante : la *valence d'un atome neutre est égale au nombre de ses électrons non accouplés.*

Il est facile d'après cela de déterminer les valences possibles l'un atome neutre. On doit considérer en effet que dans les molé-ules non polaires les atomes composants ne doivent être jamais très loignés de l'état qui est leur état normal quand ils sont isolés. On .ura donc à déterminer le nombre des électrons non accouplés que ontient un atome, soit dans son état normal, soit dans les états oisins. Dans le premier cas, ce nombre est donné immédiatement ar le degré de multiplicité du terme fondamental du spectre de atome considéré. Dans ce cas, en effet, les seuls électrons non ccouplés que peut contenir l'atome doivent se trouver tous sur ne même sous-couche électronique (n, l), savoir sur la plus exté-ieure de toutes celles de l'atome, de sorte que leur nombre doit tre égal au double du quantique global S du terme fondamental le cet atome. *La valence* v *de celui-ci est alors donnée par le degré le multiplicité* $r = 2S + 1$ *de ce terme, diminué d'une unité* : $= r - 1$.

La même règle s'applique d'ailleurs aux autres états de l'atome qui correspondent à la même configuration électronique que on état normal. Quant aux états qui correspondent à des onfigurations dans lesquelles les électrons extérieurs de l'atome ont distribués entre plusieurs sous-couches non saturées, on détermine la valence qui correspond à chacun d'eux en considérant es quantiques globaux S_1, S_2, S_3... relatifs à ces différentes sous-ouches; tous les termes dont le quantique global S est la résul-ante de ces quantiques globaux partiels n'ont pas nécessairement a même multiplicité, mais ils correspondent à une même valence (1). Cette valence est égale à la multiplicité diminuée d'une unité de eux d'entre ces termes dont le quantique global S est la somme rithmétique des quantiques partiels considérés, ou, autrement dit, le ceux d'entre eux dont la multiplicité est la plus élevée. De tous es termes de même valence, ce sont d'ailleurs ceux-là qui corres-ondent aux niveaux d'énergie les plus profonds.

Le tableau suivant donne les valences que les atomes de la ériode lithium-néon doivent avoir d'après les règles précédentes, quand ils se trouvent dans leurs configurations normales ou dans es configurations voisines de celles-là. Il donne également les ombres de volts qui seraient nécessaires pour porter ces atomes le leur état normal aux états correspondants aux valences indi-quées.

Comme on devait s'y attendre, on voit que les valences attri-uées à chaque atome sont toutes paires ou toutes impaires suivant que son nombre atomique est pair ou impair et par conséquent ussi le nombre de ses électrons extérieurs. Toutes ces valences, à a vérité, ne sont pas réalisées dans la pratique, mais seulement celles

(2) Cela tient à ce que 2 électrons appartenant à deux sous-couches lectroniques différentes ne forment pas une paire de Pauli et doivent tre considérés comme des électrons non accouplés, quand bien même ls auraient des quantiques m_s opposés $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ et auraient par con-équent un quantique global S égal à zéro.

Atome	N	Configurations 2s	2p	3s	Termes et niveaux d'énergie	Valences
Li	3	1			$^2S = 0$	1
Be	4	2			$^1S_0 = 0$	(0)
		1	1		$^3P = 2,72$	2
B	5	2	1		$^2P = 0$	(1)
		1	2		$^4P = ?$ $^2D = 5,90$	3 (1)
C	6	2	2		$^3P = 0$ $^1D = 1,19$	2 (0)
		1	3		$^5S = ?$ $^3D = 8,01$	4 (2)
N	7	2	3		$^4S_0 = 0$ $^2D = 2,36$	3 (1)
		1	4		$^4P = 10,90$ $^2D = ?$	3 (1)
		2	2	1	$^4P = 10,21$ $^2P = 10,52$	3 (1)
O	8	2	4		$^3P = 0$ $^1D = 1,28$	2 (0)
		2	3	1	$^5S = 9,11$ $^3S = 9,49$	(4) (2)
F	9	2	5		$^2P = 0$	1
		2	4	1	$^4P = 12,4$ $^2P = 12,9$	(3) (1)
Ne	10	2	6		$^1S_0 = 0$	0
		2	5	1	^3P 16,64	(2)

ui ne sont pas indiquées entre crochets. On voit ainsi, que, si on ıet à part ie lithium, dont tous les états doivent correspondre évi-emment à la valence 1, les atomes du commencement de la période, avoir Be et B, ont pour valence effective, non pas celle qui corres-ond à leur état normal, mais à celui de leurs états excités qui est le lus voisin de celui-là. La valence 4, qui est la valence principale du arbone, correspond aux mêmes conditions. Mais le carbone peut voir aussi la valence 2, qui correspond à son état normal. Quant ux atomes qui suivent, ils n'ont pas, à l'état d'atomes neutres, 'autre valence que celle qui correspond à leur état normal, si du ıoins on fait abstraction des valences secondaires de Werner. Et, n effet, le caractère des combinaisons où l'azote apparaît penta-alent permet de considérer qu'il s'y trouve à l'état d'ion N^+ comme ans NH^4.

Il n'y a pas lieu de s'étonner de ces faits. Si on considère d'une art la différence qui existe, pour les atomes du commencement e la période, entre le niveau d'énergie qui correspond à la valence bservée et celui de l'état normal, on voit qu'elle est relativement etite. Pour Be, elle correspond à 2,72 v; pour le bore et pour le arbone, elle doit être encore plus petite, car elle doit être très nférieure à celle qui existe entre les états correspondants de B^+ et e C^{++}, laquelle correspond à 5 volts environ. Si on considère l'autre part la différence qui existe, pour les atomes de la fin de la ériode, entre le niveau d'énergie de leur état normal qui corres-ond à la valence observée et le niveau d'énergie immédiatement upérieur, on trouve qu'elle est beaucoup plus grande.

Les différences entre les niveaux d'énergie des différents états les atomes de la période sodium-argon suivent une marche ana-ogue du commencement à la fin de la période, et par suite aussi a correspondance entre ces états et les valences observées. Comme cependant la différence des niveaux d'énergie entre les lectrons de quantiques $n=3$ et $n=4$ doit être plus petite que elle qui existe entre les électrons de quantiques $n=2$ et $n=3$, on eut s'attendre que, contrairement à ce qui a lieu dans la période ithium-néon, les atomes de la lin de la période sodium-argon ient effectivement d'autres valences que celle qui correspond à eur état normal. C'est ainsi qu'on peut interpréter la valence 5 du hosphore, les valences 4 et 6 du soufre, les valences 3, 5 et 7 du hlore en leur faisant correspondre les configurations électro-iques et les termes spectraux donnés dans le tableau suivant :

L'analyse des spectres de ces éléments est malheureusement ncore trop incomplète pour qu'il soit possible de fixer les niveaux l'énergie de tous les états atomiques mis ainsi en correspondance vec les valences observées. Pour contrôler la justesse de la corres-ondance supposée, il faudrait d'ailleurs s'assurer que les états onsidérés sont bien ceux qu'ont les atomes dans les combinaisons orrespondant à ces valences. L'étude des spectres moléculaires n'a ermis encore de le faire que pour un très petit nombre de molé-ules. Les résultats obtenus suffisent néanmoins pour permettre l'attribuer des états atomiques de même type aux atomes qui ont es mêmes systèmes de valences.

Atome	N	Configurations 3s	3p	4s	3d	Termes et niveaux d'énergie	Valences
Na	11	1				$^2S = 0$	1
Mg	12	2				$^1S_0 = 0$	(0)
		1	1			$^3P = 2,63$	2
Al	13	2	1			$^2P = 0$	(1)
		1	2			$^4P = ?$ $^2D =$	3 (1)
Si	14	2	2			$^3P_0 = 0$ $^1D =$	2 (0)
		1	3			$^5S = ?$ $^3D = 5,58$	4 (2)
P	15	2	3			$^4S = 0$ $^2D =$	3 (1)
		1	4			$^4P =$ $^2D =$	3 (1)
		1	3	1		$^6S = ?$ $^4D =$	5 (3)
S	16	2	4			$^3P = 0$ $^1D =$	2 (0)
		2	3	1		$^5S = 6,43$ $^3D =$	4 (2)
		1	3	1	1	$^7P =$ $^5F =$	6 (4)
Cl	17	2	5			$^2P = 0$	1
		2	4	1		$^4P = 5,0$ $^2D =$	(3) 1
		2	3	1	1	$^6P =$ $^4F =$	5 (3)
		1	3	1	2	$^8P =$ ^6F	7 (5)
A	18	2	6			$^1S_0$ 0	0
		2	5	1		$^3P = 11,50$	(2)

§ 3. — *Les atomes de longues périodes.*

29. *Les séries de huit éléments dans les longues périodes du bleau périodique.* — La considération des correspondances tre les propriétés chimiques des éléments a été un guide très le pour la détermination de la structure des atomes des longues riodes.

Avant qu'on ait pu analyser les spectres de ces atomes, on avait narqué que le retour périodique de leurs propriétés ne se pré- ıte pas d'une façon aussi simple que dans les courtes périodes. on considère la période qui commence avec le potassium, on uve qu'elle contient 18 éléments, au lieu de 8. Les deux emiers, le potassium et le calcium, ont des propriétés tout à fait reilles à celles des éléments de mêmes rangs dans les deux riodes précédentes. Mais, à partir du troisième, le scandium, la respondance devient de moins en moins étroite; et, à la place gaz rare qui devrait être le huitième élément de la période, on ıne *triade* d'éléments (Fe, Ni, Co) qui n'ont pas d'analogues parmi les des périodes qui se terminent avec le néon et avec l'argon; uite seulement vient une série de 8 éléments, dont les 6 derniers moins ont d'étroites ressemblances avec les éléments des pre- ères périodes. Après cette période, qui va du potassium au ypton, commence une cinquième période, qui comprend égale- nt 18 éléments, du rubidium au xénon, et présente le même type développement. Après le rubidium et le strontium, on retrouve groupe d'éléments se terminant par la triade du palladium ı, Rh, Pd) analogue à la triade du fer, et puis une série de léments se terminant par un gaz rare, le xénon. La période qui t a un développement encore plus long et plus complexe; elle nprend 32 éléments. Après le cœsium et le baryum, qui ressem- nt aux deux premiers éléments des périodes précédentes, on uve un groupe entièrement nouveau qui comprend 15 éléments propriétés très voisines; c'est le groupe des *terres rares*. Il faut er au delà de ce groupe pour retrouver le type de développe- nt caractéristique des périodes de 18 éléments; on trouve bord un groupe d'éléments se terminant par la triade du platine ı, Ir, Pt) et enfin une série de 8 éléments se terminant par le gaz e Emanation.

Mais la complexité inégale du développement de ces trois longues iodes n'empêche pas que, dans toutes, les deux premiers et les six niers éléments de chacune d'elles n'aient des propriétés tout à analogues à celles des deux premiers et des six derniers élé- nts des deux courtes périodes. C'est ainsi en particulier qu'ils les mêmes systèmes de valences que les éléments de la période linm-argon. Il était naturel d'admettre dès lors que dans toutes périodes tous ces atomes ont des structures électroniques erficielles de même type que les atomes des courtes périodes. qui devait conduire à leur attribuer les configurations normales ınées dans les tableaux suivants, si on tenait compte des con- ons de saturation des couches et sous-couches électroniques luites de la règle de Pauli.

Atome	N	Configurations électroniques normales														
		K	L		M			N				O			P	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p		6s	6p
Période potassium-krypton.																
K	19	2	2	6	2	6		1								
Ca	20	2	2	6	2	6		2								
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1							
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2							
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3							
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4							
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5							
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6							
Période rubidium-xénon.																
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1				
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2				
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1			
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2			
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3			
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4			
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5			
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			
Période cœsium-émanation.																
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1	
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2	
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3
Po	84	2	6	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4
—	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5
Em	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6

M			N				O			P		fondamental	Potentiels d'ionisation des atomes et des ions							
3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p									
2	6											$^1S_0$			K II	31,68	Ca III	51,0		
2	6		1									$^2S_{1/2}$	K I	4,33	Ca II	11,82	Ga III	30,50	Ge IV	45,50
2	6		2									$^1S_0$	Ca I	6,09	Ga II	20,40				
2	6	10	2	1								$^2P_{1/2}$	Ga I	5,97	Ge II	15,98				
2	6	10	2	2								$^3P_0$	Ge I	7,85	As II	14,7				
2	6	10	2	3								$^4S_{3/2}$	As I	9,96	Se II	16,6				
2	6	10	2	4								$^3P_2$	Se I	[9,4]	Br II	13,93				
2	6	10	2	5								$^2P_{3/2}$	Rr I	11,4						
2	6	10	2	6								$^1S_0$	Kr I	13,94						
2	6	10	2	6								$^1S_0$			Rb II	16				
2	6	10	2	6			1					$^2S_{1/2}$	Rb I	4,13	Sr II	10,98	In III	27,85	Sn IV	40,4
2	6	10	2	6			2					$^1S_0$	Sr I	5,65	In II	16,8	Sn III	31,7	Sb IV	42,5
2	6	10	2	6	10		2	1				$^2P_{1/2}$	In I	5,76	Sn II	14,5				
2	6	10	2	6	10		2	2				$^3P_0$	Sn I	7,37						
2	6	10	2	6	10		2	3				$^4S_{3/2}$	Sb I	8,35						
2	6	10	2	6	10		2	4				$^3P_2$	Te I	[8,7]						
2	6	10	2	6	10		2	5				$^2P_{3/2}$	I I	[10,20]						
2	6	10	2	6	10		2	6				$^1P_0$	Xe I	12,06						
2	6	10	2	6	10		2	6				$^1S_0$			Cs II	14				
2	6	10	2	6	10		2	6		1		$^2S_{1/2}$	Cs I	3,88	Ba II	9,96	Tl III	29,7	Pb IV	43,9
2	6	10	2	6	10		2	6		2		$^1S_0$	Ba I	5,19	Tl II	20,5	Pb III	31,93		
2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1	$^2P_{1/2}$	Tl I	6,08	Pb II	14,4				
2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	$^3P_0$	Pb I	7,37						
2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3	$^4S_{3/2}$	Bi I	7,25						
2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4	$^3P_2$	Po I							
2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5	$^2P_{3/2}$	—							
2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	$^1S_0$	Em I							

Les configurations ainsi attribuées à ces atomes se sont d'ailleurs trouvées conformes aux résultats fournis par l'analyse de leurs spectres et de ceux de leurs ions. Elles conduisaient à prévoir que les structures de ces spectres sont les mêmes que celles des spectres des atomes et des ions des éléments des courtes périodes. En particulier, elles conduisaient à prévoir que le terme fondamentale de chacun de ces spectres doit être de même type dans le spectre de l'un quelconque de ces atomes et dans ceux des ions qui, avec des charges nucléaires différentes, ont sur leur couche extérieure le même nombre d'électrons que lui. C'est en effet ce qu'on a trouvé dans tous les spectres qui ont été analysés jusqu'ici, et c'est ce que montre le tableau de la page 1099, qui donne le terme fondamental de chacun de ces spectres avec le potentiel d'ionisation de l'atome ou de l'ion qui l'émet.

On voit d'ailleurs sur ce tableau que, du commencement à la fin d'une série, les potentiels d'ionisation des atomes et de leurs ions suivent une marche analogue à celle des potentiels d'ionisation des atomes et des ions des courtes périodes. On doit s'attendre dès lors que les atomes du commencement de chaque série donnent de même aisément des ions positifs diamagnétiques d'électrovalence égale au nombre de leurs électrons extérieurs, et que les atomes de Br et de I donnent des ions négatifs diamagnétiques monovalents. C'est en effet ce qu'on observe. Mais pour interpréter l'ensemble des faits observés, on doit noter de plus que les valeurs des potentiels d'ionisation des éléments correspondants de chaque série décroissent en général d'une série à la suivante dans une mesure notablement moins grande que de la période lithium-néon à la période sodium-argon. C'est bien ce qui doit avoir lieu puisque, toutes choses égales d'ailleurs, un électron doit être lié au noyau de l'atome avec une force qui décroît, mais de moins en moins vite, à mesure que son quantique principal s'élève. On s'explique ainsi que, dans la période lithium-néon, les deux premiers éléments seuls, Li et Be, donnent des ions Li^{+} et Be^{++}, alors que dans les périodes suivantes on a les ions Na^{+}, Mg^{++} et Al^{+++}; K^{+}, Ca^{++} et Ga^{+++}; Rb^{+}, Sr^{++} et Zn^{+++}; Cs, Ba^{++} et Tl^{+++}. On doit remarquer d'autre part que la liaison au noyau des électrons extérieurs de quantique $l=0$ doit décroître beaucoup moins vite, à mesure que leur quantique principal s'élève, que celles des électrons de quantique $l=1$, qui, pour le même quantique principal, doivent décrire des orbites d'excentricités moins grandes et par conséquent ne pas se rapprocher autant du noyau de l'atome. On doit s'attendre dès lors que, dans les atomes dont les électrons extérieurs sont distribués, les uns sur une sous-couche $l=0$ qu'ils saturent, les autres sur une sous-couche $l=1$, la sous-couche $l=0$ ait par rapport à la sous-couche $l=1$ une stabilité de plus en plus grande à mesure qu'il s'agit d'atomes appartenant à une période de rang plus élevé. S'il en est ainsi, on doit s'attendre que, dans les dernières périodes du tableau, on ait des ions diamagnétiques dont l'électrovalence soit égale seulement au nombre des électrons que l'atome dont ils proviennent avait sur sa sous-couche extérieure $l=1$. C'est en effet ce qu'on observe. Dans la

nquième période, on a, en outre de l'ion Sn^{++++}, des ions Sn^{++} rovenant d'atomes qui ont gardé leurs 2 électrons 5*s*; dans cette ıême période on a des ions Sb^{+++}, Te^{++++} dont la structure ectronique est la même que celle de l'ion Sn^{++}. Dans la sixième ériode, on a de même des ions Tl^{+}, Pb^{++}, Bi^{+++} qui proviennent 'atomes ayant gardé leurs deux électrons 6*s*.

La correspondance entre les propriétés des atomes donnés dans tableau ci-dessus et les configurations électroniques qui leur ont té attribuées paraît donc aussi satisfaisante qu'on pouvait le ésirer. On ne pourrait pas dire cependant que ces configurations e trouvent par là nécessairement imposées, si elles ne l'étaient pas ar les résultats de l'analyse des spectres. A la vérité, il n'y a ucune difficulté à admettre les configurations adoptées pour les tomes des six derniers éléments de chacune des longues périodes, es couches électroniques extérieures de ces atomes ayant tous les lectrons qu'elles peuvent contenir d'après la règle de Pauli. Mais l n'en est pas de même des configurations proposées pour les deux remiers éléments de chaque période. Bien que la liaison au noyau les électrons de quantique $l = 0$ soit particulièrement forte, il y a ieu de s'assurer que dans les 2 premiers éléments de la période otassium-krypton, elle est plus forte pour les électrons 4*s* que our les électrons 3*d*, que dans les 2 premiers éléments de la période ubidium-xénon, elle est plus forte pour les électrons 5*s* que pour es électrons 4*d* et 4*f*, et, dans les 2 premiers éléments de la ériode cœsium-Emanation, plus forte pour les électrons 6*s* que our les électrons 4*f* et 5*d*. Les résultats de l'analyse des spectres le ces éléments ont montré qu'il en est bien ainsi. D'une part en ffet la nature des termes fondamentaux des spectres de ces élénents, $^2S_{1/2}$ pour lés alcalins, $^1S_0$ pour les alcalino-terreux, oblige à onclure qu'ils ont en dehors de leurs sous-couches saturées : les remiers, un électron de quantique $l = 0$, les derniers, deux élecrons de même quantique $l = 0$. Or, dans la quatrième période, où es sous-couches 1*s*, 2*s*, 3s sont déjà saturées, le quantique prinipal le plus petit qu'on puisse encore attribuer à des électrons $= 0$ est $n = 4$; dans la cinquième période, il est $n = 5$ et dans la ixième, $n = 6$. L'examen des spectres de ces éléments montre l'autre part que, pour porter un électron d'un atome de potassium u de calcium d'une orbite 4*s* sur une orbite 3*d*, il faut fournir de énergie à l'atome. Il en faut fournir aussi pour porter un électron l'un atome de rubidium ou de strontium, d'une orbite 5*s* sur une rbite 4*d* ou 4*f*; pour porter un électron d'un atome de cœsium ou le baryum d'une orbite 6*s* sur une orbite 4*f* ou 5*d*. C'est ce que nontre le tableau suivant qui donne les nombres de volts corresondant aux énergies exigées.

	4s → 3d		5s → 4d	5s → 4f		6s → 5d	6s → 4f
K	2,68	Rb....	2,37	3,91	Cs	1,79	3,02
Ca	2,51	Sr.....	2,24	4,78	Ba	1,14	3,54

Il n'y a pas lieu de douter dès lors que, conformément aux confiurations adoptées, les atomes de K et de Ca n'aient à l'état nornal aucun électron sur l'orbite 3*d*, que les atomes de Rb et de Sr

n'en aient de même aucun sur les sous-couches $3d$ et $4f$ et les atomes de Cs et de Ba aucun sur les sous-couches $5d$ et $4f$. C'est d'ailleurs ce qu'a montré aussi l'étude des spectres de Rœntgen.

30. *Les spectres de Rœntgen et la structure électronique des atomes.* — On obtient les spectres de Rœntgen des éléments, soit en bombardant des substances contenant des atomes de ces éléments à l'aide d'électrons en mouvement très rapide, — c'est le procédé ordinairement employé — soit en soumettant ces substances à l'irradiation d'un faisceau de rayons X. Dans les deux cas, on obtient pour chaque sorte d'atomes un rayonnement formé d'un spectre continu et d'un certain nombre de raies constituant un spectre de lignes caractéristique de l'atome considéré. L'étude de ces spectres caractéristiques permet de contrôler les résultats fournis par l'analyse des spectres optiques des éléments sur la structure électronique des atomes ; elle est particulièrement utile quand il s'agit des atomes lourds dont les électrons doivent être répartis entre plusieurs couches. Alors en effet que les spectres optiques représentent le rayonnement qu'émettent les atomes quand ils reviennent à leur état normal à la suite de perturbations apportées à leurs couches superficielles, les spectres de Rœntgen représentent le rayonnement qu'ils émettent quand on a troublé l'organisation de leurs *couches profondes* en leur arrachant un de leurs électrons (Kossel, 1926).

Pour s'en convaincre, il suffit de considérer que le travail à fournir pour expulser de la sphère d'attraction d'un atome de nombre atomique N un électron appartenant à l'une n de ses couches électroniques est donné approximativement par la formule $\frac{Rch}{n^2}(N - s_n)^2$, où le *facteur d'écran* s_n, qui représente l'effet de l'action répulsive exercée sur l'électron considéré par les électrons se trouvant entre le noyau et lui, est évidemment d'autant plus petit que le quantique n est lui-même plus petit. Ce travail, qui mesure l'excès de l'énergie de l'atome perturbé sur son énergie normale, est donc d'autant plus grand que l'électron a été enlevé à une couche de rang n moins élevé. Mais s'il en est ainsi, le remplacement d'un électron enlevé à une couche n' par un électron provenant d'une couche de quantique n plus grand pourra se faire spontanément, puisqu'il correspondra à une diminution de l'excès de l'énergie de l'atome sur son énergie normale. Si donc un électron a été expulsé de l'une des couches électroniques intérieures d'un atome, il devra y être remplacé par un électron provenant d'une couche de quantique plus grand, lequel sera remplacé à son tour par un électron venant d'une couche de rang encore plus élevé, et ainsi de suite jusqu'à ce que, la couche superficielle ayant capturé un électron libre, l'atome soit revenu à son état normal. Et comme chaque passage d'un électron d'une couche n à une couche n' plus profonde se fait spontanément, il sera accompagné de l'émission d'un quantum $h\nu$ d'une radiation dont la fréquence ν :

$$\nu = Rc\left[\frac{(N - s_{n'})^2}{n'^2} - \frac{(N - s_n)^2}{n^2}\right]$$

sera la différence de deux *termes spectraux* représentant chacun l'énergie qui revient à l'atome quand l'une de ses couches électroniques a perdu un électron.

Il est facile d'après cela de prévoir la structure du spectre émis par un élément dont les atomes sont soumis à des actions capables d'enlever un électron à l'une ou l'autre de leurs couches profondes. Ce spectre doit être composé de séries de raies, dont le nombre peut être d'autant plus grand et dont chacune peut contenir d'autant plus de raies que, dans leur état normal, les atomes de l'élément considéré sont formés d'un plus grand nombre de couches électronique. Si on désigne par les lettres K, L, M, N, O, P les termes spectraux $\frac{Rc}{n^2}(N - s_n)^2$ qui correspondent respectivement aux couches de rangs $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, ces séries peuvent être représentées par le tableau suivant, où chacune d'elles est désignée par le terme qui marque sa fréquence limite.

Série K	Série L	Série M	Série N	Série O
K-L				
K-M	L-M			
K-N	L-N	M-N		
K-O	L-O	M-O	N-O	
K-P	L-P	M-P	N-P	O-P

Celles qui sont présentes dans le spectre d'un même élément doivent d'ailleurs être séparées les unes des autres par de larges intervalles de l'échelle des fréquences et avoir chacune des fréquences d'autant plus grandes que l'élément considéré a un nombre atomique N plus élevé.

Les spectres de Rœntgen des divers éléments présentent justement de tels caractères (*fig.* 30). On a pu d'ailleurs s'assurer directement qu'ils représentent le rayonnement émis par des atomes se réorganisant après arrachement d'un électron à l'une de leurs couches profondes, en étudiant l'absorption que les diverses substances exercent sur les rayons X. On a trouvé que le spectre des rayons X transmis par une substance ne contient aucune *raie d'absorption* correspondant aux raies d'émission du spectre de Rœntgen des atomes de cette substance. C'est bien ce qui doit avoir lieu, si une raie d'émission ν correspond au passage d'un électron d'une couche électronique d'un atome à une couche plus profonde dépouillée préalablement de l'un des électrons qui l'occupent normalement. Un atome à l'état normal ne peut absorber une radiation de cette fréquence ν, car aucun de ses électrons ne peut passer de la seconde à la première de ces couches, que si celle-ci a perdu au préalable un des électrons qui l'occupent normalement. Mais si un atome à l'état normal ne peut absorber les radiations du spectre de Rœntgen qu'il émet, il doit pouvoir absorber toutes celles dont un quantum $h\nu$ a une énergie au moins égale à celle qui est nécessaire pour arracher un électron à l'une de ses couches électroniques et le porter à la limite de sa sphère d'attraction. On doit s'attendre dès lors, que, dans le domaine des rayons X, le spectre d'absorp-

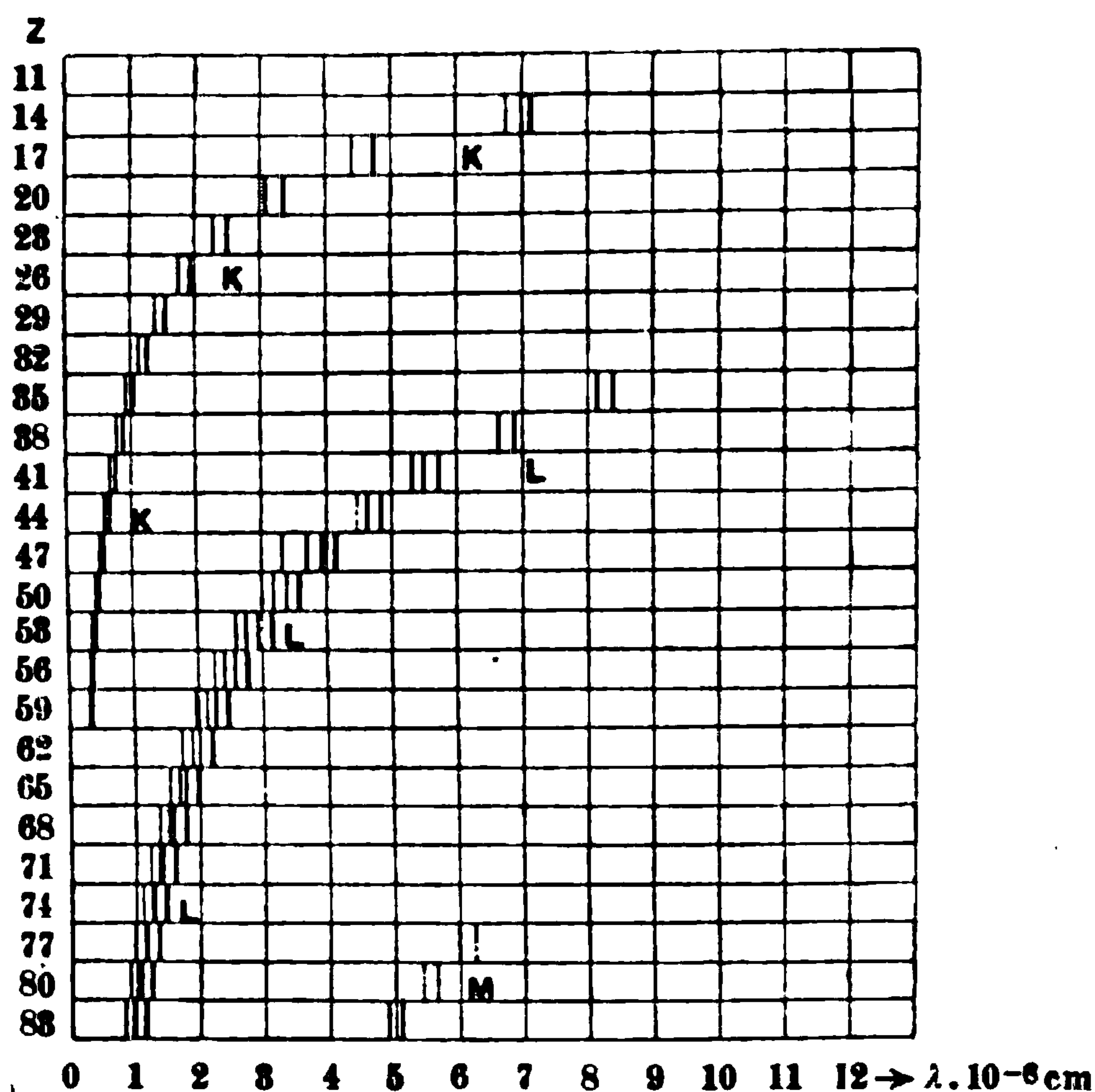


Fig. 30.

tion d'un élément soit formé de bandes continues dont chacune débute brusquement pour une certaine fréquence et s'étende en se dégradant vers les fréquences plus grandes. La fréquence ν de chaque *arête d'absorption* doit correspondre précisément à l'énergie $h\nu$ nécessaire pour expulser un électron de l'une des couches électroniques des atomes de cet élément et le porter à la limite de leur sphère d'attraction. C'est bien en effet ce que l'on a observé (M. de Broglie, Siegbahn) (*fig.* 31). Comme on devait s'y attendre,

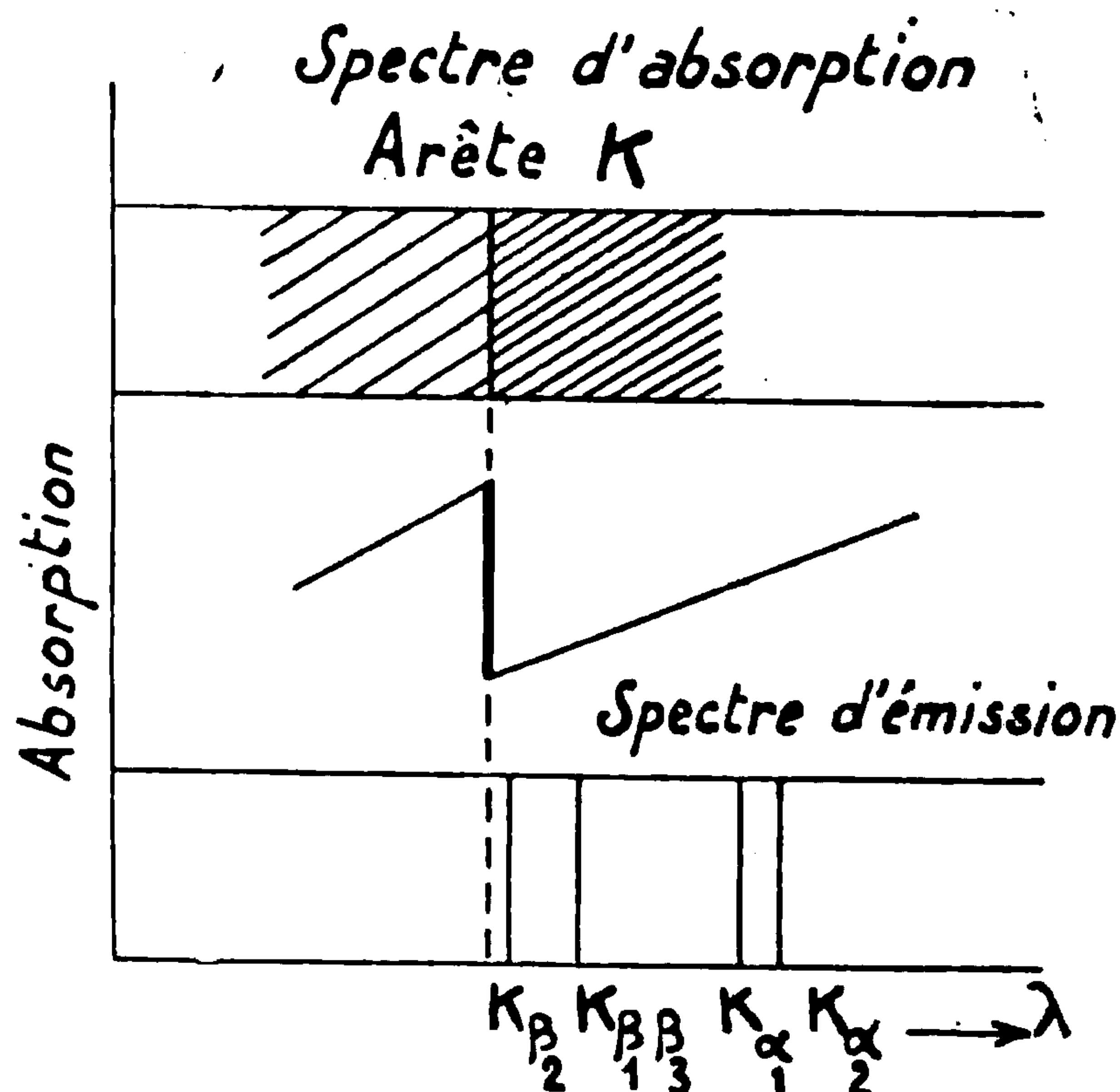


Fig. 31.

on a même trouvé que les différences entre les fréquences des arêtes d'absorption d'un élément donnent les fréquences des raies d'émission du spectre de Rœntgen de cet élément, ce qui a permis d'identifier les fréquences de ces arêtes avec les termes spectraux K, L, M, N, O,.. dont les raies de Rœntgen sont des combinaisons. On a pu d'ailleurs contrôler et compléter les résultats fournis par l'étude des arêtes d'absorption des éléments, en mesurant les déviations que subissent, dans un champ magnétique, les électrons arrachés aux diverses couches électroniques d'un atome, quand ils ont absorbé des radiations dont un quantum $h\nu$ est plus que suffisant pour les porter, sans leur laisser d'énergie cinétique E_c, jusqu'à la limite de la sphère d'attraction de l'atome; l'énergie qui serait juste suffisante et qui donne la valeur du terme spectral correspondant à chaque courbe électronique n'est autre en effet que la différence entre le quantum $h\nu$ des radiations absorbées et de l'énergie cinétique E_c restant aux électrons expulsés, laquelle se déduit des déviations mesurées (M. de Broglie, Robinson).

A la vérité, le nombre des termes de Rœntgen qu'on a obtenus ainsi pour chaque atome s'est trouvé généralement supérieur au nombre des couches électroniques qu'on pouvait supposer normalement occupées par ses électrons. C'est que l'énergie nécessaire pour porter un électron d'une couche n à la limite de la sphère d'attraction du noyau dépend aussi du quantique l de la sous-couche électronique à laquelle appartient cet électron. Pour l'évaluer correctement, il ne suffit pas d'ailleurs de tenir compte des actions électrostatiques du noyau et des autres électrons de l'atome sur l'électron à expulser; il faut tenir compte en outre des actions magnétiques mutuelles des divers électrons de l'atome. Or il résulte de là que pour chacune des configurations électroniques obtenues en arrachant un électron à l'une des couches électroniques d'un atome, on peut avoir plusieurs termes de Rœntgen.

Le nombre et le caractère de ces termes peuvent d'ailleurs s'obtenir à l'aide des mêmes règles que ceux des termes des spectres optiques. C'est ainsi que, *s'il s'agit d'un atome qui, à l'état normal, serait formé uniquement de sous-couches saturées*, on pourra obtenir les termes de Rœntgen qui lui reviennent quand un électron a été arraché à l'une de ses sous-couches, en considérant seulement cette sous-couche là. Or, d'après la règle de Pauli, il doit correspondre à une telle sous-couche le même nombre de termes que si elle avait seulement un électron; dans les deux cas, ces termes doivent d'ailleurs avoir les mêmes caractères; seule la distribution des valeurs numériques des termes appartenant à un même multiplet doit être inversée. Suivant donc que la sous-couche (n, l) à laquelle on arrachera un électron aura un quantique l égal à zéro ou plus grand que zéro, on aura un ou bien deux termes de Rœntgen. C'est ainsi que l'arrachement d'un électron à une couche $K(n=1,\ l=0)$ d'un atome donnera un seul terme de Rœntgen qu'on pourra désigner par le symbole $1s.{}^2S_{1/2}$. L'arrachement d'un électron à une couche L saturée donnera de même : un terme, savoir un terme $2s.{}^2S_{1/2}$, si l'électron est expulsé de la sous-couche $2s$; deux termes $2p.{}^2P_{1/2}$ et $2p.{}^2P_{3/2}$ si l'électron est enlevé

à la sous-couche $2p$. L'arrachement d'un électron à une couche M saturée donnera de même le terme $3s.^2S_{1/2}$, ou les deux termes $3p.^2P_{1/2, 3/2}$, ou les deux termes $3d.^2D_{3/2, 5/2}$, suivant que l'électron sera enlevé à l'une ou l'autre des sous-couches $3s$, $3p$, $3d$.

Ces considérations s'étendent d'elles-mêmes aux couches N. O, P. Elles montrent que le système des termes de Rœntgen des atomes qui, à l'état normal, ne comprennent que des sous-couches saturées est tout à fait pareil au système des termes optiques des atomes alcalins. Dans le cas des atomes pour lesquels cette condition ne peut être réalisée, on doit s'attendre au contraire à trouver des ensembles de termes de structures plus compliquées et de multiplicités différentes. Si cependant les seuls électrons de la configuration normale d'un atome qui ne sont pas sur une sous-couche saturée sont ceux qui appartiennent à sa sous-couche (superficielle, celle dont le niveau d'énergie est le moins profond, on doit s'attendre que les termes de Rœntgen qui correspondent aux couches profondes de l'atome ne soient pas sensiblement influencés. Comme d'ailleurs les valeurs numériques de ces termes profonds doivent être beaucoup plus grandes que celles des termes correspondant à la sous-couche superficielle, comme par conséquent les fréquences des raies de Rœntgen émises dans le passage de l'électron de la couche superficielle a une couche plus profonde sont très peu différentes des fréquences des termes correspondant à celles-ci, ces fréquences ne doivent pas être sensiblement différentes de celles qu'on obtiendrait en négligeant, dans le calcul des termes correspondant à la couche superficielle, les actions magnétiques exercées sur l'électron à expulser de cette sous-couche par ses autres électrons. Or, dans ces conditions, le nombre des termes correspondant à cette sous-couche superficielle doit être encore égal à 1 ou à 2 suivant que son quantique l est égal à 0 ou plus grand que zéro ; autrement dit, suivant que le quantique interne $j = l + \frac{1}{2}$ de l'électron à expulser pourra prendre seulement la valeur $\frac{1}{2}$ ou les deux valeurs $l - \frac{1}{2}$ et $l + \frac{1}{2}$.

On doit s'attendre dès lors que les spectres de Rœntgen de tous les atomes qui figurent dans le tableau de la page 1098 puissent être interprétés en attribuant à chacune de leurs sous-couches électroniques les termes de Rœntgen donnés par les règles indiquées ci-dessus. Il doit en être ainsi du moins si les configurations normales de ces atomes sont bien celles qui leur ont été attribuées dans ce tableau. Si donc on tient compte des règles de sélection $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta j = \pm 1$ ou 0, auxquelles sont assujetties les combinaisons des termes du type des termes alcalins, on doit s'attendre que les spectres de Rœntgen des éléments de la fin de la 6e période soient formés des raies correspondant aux combinaisons représentées par des flèches dans le diagramme ci-dessous (*fig.* 32). Quant aux éléments du tableau dont les atomes contiennent un moins grand nombre de sous-couches électroniques, on doit obtenir leurs spectres en éliminant tous les termes correspondant aux sous-couches manquantes.

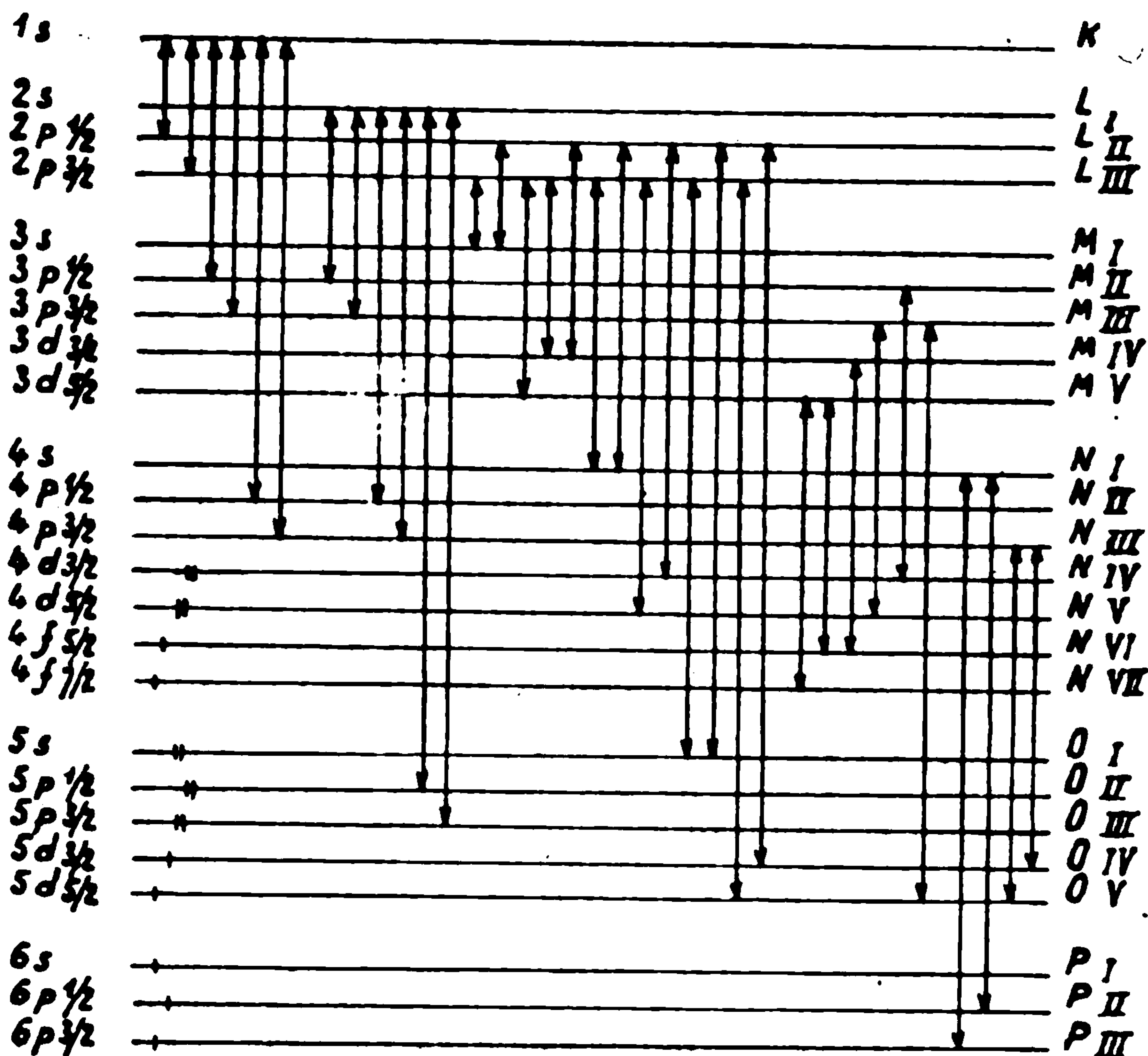


Fig. 32. — Diagramme de Coster.

C'est bien ce qui a lieu. Si en effet, on fait abstraction de certaines raies, qu'on a pu interpréter (Wentzel, 1921-1924) en les supposant émises par des atomes auxquels on a enlevé plus d'un électron, raies qui constituent des spectres de Rœntgen d'ordre supérieur, toutes celles qu'on a obtenues pour les divers éléments du tableau correspondent à des combinaisons représentées dans la partie du diagramme qui se rapporte aux diverses sous-couches électroniques des configurations normales attribuées aux atomes de ces éléments. A la vérité, les raies données par le diagramme pour chacun de ces éléments n'ont pas été toutes observées. C'est que ces raies ne sont pas toujours dans les régions spectrales aisées à étudier. Elles sont d'ailleurs de plus en plus faibles à mesure que les termes dont elles sont des combinaisons correspondent à des sous-couches séparées l'une de l'autre par un plus grand de sous-couches intermédiaires; c'est ainsi qu'on n'a jamais observé de raies correspondant à des combinaisons K — O, ou K — P. On trouve aussi que sont très faibles les raies résultant de combinaisons entre des termes dont l'un se rapporte à une sous-couche électronique loin de la saturation. C'est pourquoi il n'est pas toujours facile de déduire de l'observation des spectres de Rœntgen l'élément à partir duquel un certain terme ne se rencontre plus, quand on suit l'ordre des nombres atomiques décroissants. On a pu s'assurer néanmoins que l'ordre suivant lequel disparaissent les termes de Rœntgen donnés dans le diagramme est bien celui que laissent prévoir les configurations adoptées pour les séries de 8 éléments

des longues périodes du tableau. On a pu s'assurer en particulier que les termes correspondant aux sous-couches électroniques $5d$ et $4f$ ont déjà disparu dans les atomes de Ba et de Cs, qu'il en est de même des termes correspondant à la sous-couche électronique $4d$ dans les atomes de Br et de Rb et des termes correspondant à la sous-couche $3d$ dans les atomes de Ca et de K.

31. *Les séries de 10 éléments des grandes périodes du tableau et les spectres de Rœntgen.* — L'étude des spectres de Rœntgen a fourni également des indications importantes sur la structure des atomes des éléments qui, dans les grandes périodes, sont compris entre les deux premiers et les six derniers des séries de 8 éléments que nous venons de considérer. Dans les périodes potassium-krypton et rubidium-xénon, ces éléments sont au nombre de 10; dans la période cœsium-émanation, ils sont au nombre de 24, mais parmi eux, il en est 10 qui forment une série étroitement apparentée aux séries de 10 éléments des deux périodes précédentes. C'est pourquoi il y a avantage à considérer d'abord l'ensemble de ces trois séries de 10 éléments :

Se	Ti	Va	Cr	Mu	(Fe	Co	Ni)	(Cu	Zn)
Y	Zr	Nb	Mo	Ma	(Ru	Rh	Pd)	(Ag	Cd)
La ¦	Ct	Ta	W	Re	(Os	Ir	Pt)	(Au	Hg)

qu'on appelle respectivement les séries du fer, du palladium et du platine du nom de l'élément le plus connu des triades qu'elles contiennent.

La place même qu'occupent ces éléments dans le tableau périodique donne déjà des indications sur la structure que doivent avoir leurs atomes. C'est ainsi que dans les atomes de la série du fer, comme dans les atomes K et Ca, on doit avoir des couches $1s$; $2s$, $2p$; $3s$, $3p$ ayant tous les électrons qu'elles peuvent contenir. Ces mêmes couches et aussi les sous-couches $3d$, $4s$ et $4p$, doivent de même se trouver à saturation dans les atomes de la série du palladium, comme elles le sont dans les atomes Rb et Sr. Etant donné d'ailleurs que le nombre des éléments de chacune de ces séries est précisément égal au nombre des électrons nécessaires pour saturer une sous-couche de quantique $l = 2$, il y a lieu de penser que la progression du nombre des électrons dans les atomes des éléments consécutifs de ces séries correspond, non à l'enrichissement des couches superficielles $n = 4$ et $n = 5$ déjà présentes, la première dans K et Ca, la seconde dans Rb et Sr, mais au remplissage jusqu'à saturation : de la sous-couche $3d$ dans la série du fer, de la sous-couche $4d$ dans la série du palladium. Etant donné d'autre part que le nombre des éléments compris entre le premier et les 9 derniers éléments de la série du platine est égal au nombre des électrons nécessaires pour saturer une sous-couche $l = 3$, il y a lieu de penser de même que dans les 9 derniers de ces éléments la sous-couche $4f$ se trouve saturée comme elle l'est dans les éléments qui suivent, alors que dans le premier se trouvent saturées seulement les sous-couches saturées déjà dans Cs et Ba,

savoir les sous-couches $1s$; $2s$, $2p$; $3s$, $3p$, $3d$; $4s$, $4p$, $4d$; $5s$, $5p$. On peut considérer ainsi que la série du platine correspond aussi au remplissage d'une sous-couche $l = 3$, savoir la sous-couche $5d$ intérieure à la couche $n = 6$ déjà présente dans Cs.

L'étude des spectres de Rœntgen s'est montrée tout à fait d'accord avec cette façon de voir. D'une part, en effet, on a trouvé, en considérant la grandeur des termes qui leur correspondent, que les sous-couches électroniques les plus fortement liées aux noyaux de leurs atomes et, par conséquemment, les premières à être saturées sont bien : dans la série du fer les sous-couches $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$; dans la série du palladium les sous-couches $1s$; $2s$, $2p$; $3s$, $3p$, $3d$; $4s$, $4p$; dans la série du platine les sous-couches $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $5s$, $5p$. On a trouvé, d'autre part, que les atomes de la série du fer doivent contenir des électrons $3d$, ceux de la série du palladium des électrons $4d$, ceux de la série du platine des électrons $5d$. On a pu s'assurer, en effet, que les termes M_{IV} et M_V apparaissent dès le spectre du chrome, les termes N_{IV} et N_V dès le spectre du zirconium, les termes O_{IV} et O_V dès celui du tantale. On a trouvé de plus que les raies résultant des combinaisons de ces termes avec les termes des couches plus profondes sont accompagnées souvent de raies plus faibles, de *fréquences plus petites*. Ces raies satellites correspondent à des combinaisons des termes profonds avec des termes voisins de ces termes M, N ou O (Coster et Druyvesteyn; v. der Tuuck; Seljakow, Krasnikow et Stellezsky, 1927). C'est bien ce qui doit avoir lieu si : dans la série du fer, les électrons $3d$, dans la série du palladium, les électrons $4d$, dans la série du platine, les électrons $5d$ font partie, en général, de sous-couches non saturées liées au noyau plus fortement que ne le sont des électrons superficiels. Dans ces conditions, en effet, il doit correspondre à ces sous-couches plus de termes distincts que n'en donne le diagramme de Coster.

L'étude des raies qui correspondent à des combinaisons entre les termes du diagramme de Coster a conduit d'ailleurs aux mêmes conclusions. Ces termes peuvent être représentés en effet par la formule :

$$\nu = \frac{Rc}{n^2}(N - s_{nl})^2 + \frac{Rc\alpha^2 (N - \sigma)^4}{n^3}\left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)$$

où les facteurs s_{nl} et σ représentent les effets des actions mutuelles des charges électriques des divers électrons d'un atome sur la grandeur de l'énergie nécessaire pour expulser l'un d'eux d'une sous-couche électronique $(n.\ l)$. La seconde partie de cette formule donne pour les deux termes de Rœntgen $\left(j = l \pm \frac{1}{2}\right)$ qui correspondent à une même sous-couche électronique $(n.l)$ deux valeurs différentes; mais c'est la première partie $\frac{Rc}{n^2}(N - s_{nl})$ qui détermine au premier chef la grandeur des deux termes considérés. Il en résulte immédiatement que si, dans tous les éléments, le facteur d'écran s_{nl} était le même pour les termes des sous-couches électro-

niques de mêmes quantiques $n.l$) les racines carrées des termes » qui se correspondent dans les divers éléments devraient croître suivant une *loi linéaire*. Or, on a trouvé que dans les séries du fer, du palladium et du platine, ces racines carrées croissent moins vite d'un élément au suivant qu'elles ne le font dans les séries normales de 8 éléments. C'est ce que montre la figure 33 qui

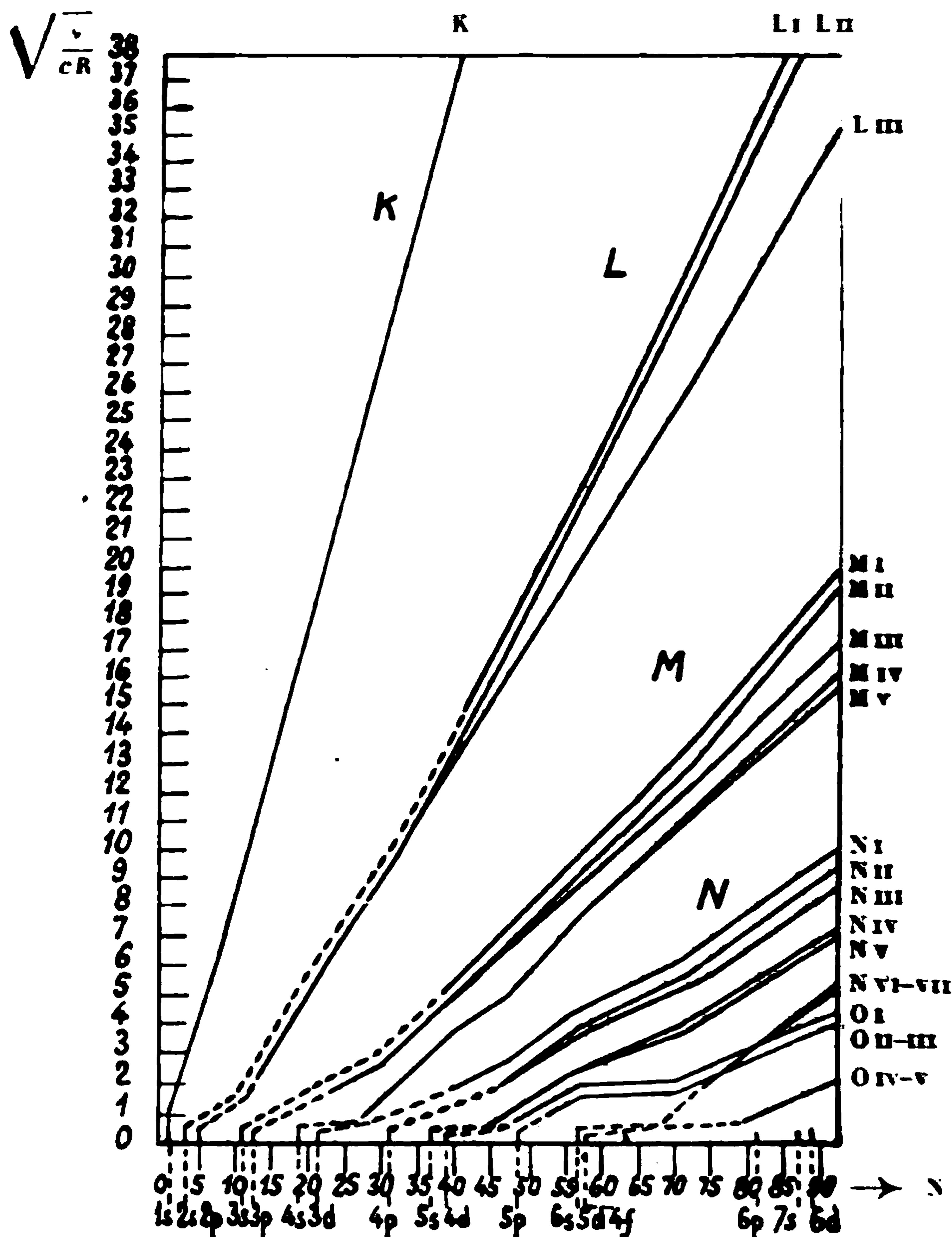


Fig. 33. — Diagramme de Moseley.

donne, suivant la méthode introduite par Moseley, les valeurs des quantités $\sqrt{\frac{\nu}{cR}}$ relatives à chaque terme. A la vérité les termes K ne paraissent pas présenter d'anomalies bien appréciables ; la ligne qui représente leurs variations d'un élément au suivant est très sensiblement une ligne droite. Mais il n'en est pas de même des lignes qui se rapportent aux termes des couches moins profondes. Celles-ci se présentent comme des lignes brisées, dans lesquelles les segments correspondant aux séries de 10 élément

ont des inclinaisons notablement plus faibles que ceux qui correspondent aux séries normales de 8 éléments. Le long de la série du fer, l'effet est déjà bien marqué sur les lignes relatives aux termes L, il est encore plus grand sur celles qui se rapportent aux termes M ($n = 3$). Le long de la série du palladium, l'effet croît de même des termes L aux termes M et aux termes N ($n = 4$), et le long de la famille du platine des termes M aux termes N et aux termes O ($n = 6$). Les effets observés sur les termes M ($n = 3$) de la série du fer s'expliquent immédiatement si l'on admet que chacun des atomes de cette série a, sur sa sous-couche $3d$, un électron de plus que l'atome précédent. Etant donné, en effet, que les orbites décrites par les électrons $3s$ et $3p$ de ces atomes sont pour une bonne partie extérieures aux orbites $3d$, l'accroissement de l'effet d'écran produit, sur les électrons des sous-couches saturées $3s$ et $3p$, par l'adjonction d'un électron $3d$ doit compenser dans une large mesure l'effet de l'accroissement de la charge nucléaire sur la valeur des termes correspondant à ces sous-couches. Les effets observés sur les termes N ($n = 4$) dans la série du palladium et sur les termes O ($n = 5$) dans la série du platine relèvent de la même explication. Il n'en est pas de même des effets observés sur les termes des couches plus profondes. Mais on peut les interpréter en admettant que les électrons $3d$ dans la série du fer, les électrons $4d$ dans la série du palladium, les électrons $5d$ dans la série du platine sont liés aux noyaux de leurs atomes moins fortement qu'ils ne le seraient s'ils appartenaient à leur couche superficielle. C'est que le facteur d'écran s_{nl} ne représente pas seulement l'effet d'écran produit sur un électron ($n.l$) par ceux qui peuvent se trouver plus près que lui du noyau de l'atome. Quand un électron est arraché à une sous-couche ($n.l$), les sous-couches extérieures à celles-là se trouvent en effet attirées vers le noyau avec une force un peu plus grande qu'avant l'ionisation de l'atome : elles se contractent légèrement et atteignent des niveaux d'énergie un peu plus profonds que leurs niveaux normaux, de sorte que l'excès de l'énergie de l'atome ionisé sur son énergie normale est un peu moins grand que si elles n'existaient pas. Or cet effet est d'autant plus considérable, que l'électron expulsé est lié moins fortement au noyau de l'atome, que les sous-couches extérieures à lui contiennent un plus grand nombre d'électrons et sont liées plus fortement au noyau. Si donc l'accroissement apparent qui en résulte pour le facteur d'écran doit donc *augmenter toujours* d'un élément N à l'élément suivant N + 1, cette augmentation doit être plus considérable et compenser dans une plus large mesure l'effet de l'accroissement de la charge nucléaire sur la valeur d'un terme $\frac{Rc}{n^2}(N - s_{nl})^2$, quand l'électron que l'atome N + 1 a de plus que l'atome N, au lieu de se trouver sur sa couche superficielle, se trouve sur une couche intérieure.

32. *La structure électronique des atomes des séries de 10 éléments.* — Pour achever de déterminer la structure électronique des atomes des séries de 10 éléments, il reste encore à préciser le nombre des électrons qui, dans chacun de ces atomes, se trouvent sur sa couche superficielle, ou dans la sous-couche sous jacente, et

à déterminer la stabilité de leur distribution. C'est ce qu'a permis de faire l'étude des spectres optiques de ces atomes et de leurs ions.

Les spectres des éléments de la *série du fer* ont été particulièrement bien étudiés. C'est ainsi que, pour plusieurs de ces éléments, on connaît non seulement leurs spectres du premier et du second ordre, mais encore des spectres d'ordres supérieurs. C'est le cas en particulier du scandium, du titane, du vanadium, du chrome et du zinc. Or, dans tous les spectres qui sont émis par ces atomes quand ils ont perdu au moins deux de leurs électrons, le terme le plus grand a toujours le caractère prévu, d'après les règles de Hund et de Pauli, pour le cas où tous les électrons extérieurs aux sous-courbes saturées de l'ion considéré se trouvent sur la sous-couche $3d$. C'est ainsi que les ions Sc III, Ti IV, Va V, dont le terme fondamental est ^2D, doivent avoir un électron $3d$, que les ions TiIII, Va IV et CrV dont le terme fondamental est ^3F doivent en avoir deux, que les ions VaIII et CrIV dont le terme fondamental est ^4F doivent en avoir trois, que l'ion CrIII et l'ion ZnIII dont les termes fondamentaux sont respectivement ^5D et ^1S doivent avoir respectivement quatre et dix électrons sur cette même sous-couche.

Pour déterminer les configurations normales qui reviennent aux ions du premier ordre A^+ et aux atomes A des différents éléments de la série du fer, on peut donc partir de leurs ions du second ordre A^{++} et chercher les termes qui correspondent aux configurations électroniques obtenues en ajoutant à ces ions soit 1, soit 2 électrons. L'analyse des spectres correspondant à la capture de ces électrons permettra alors de déterminer celles des configurations obtenues qui sont les configurations normales cherchées et celles qui en sont les plus voisines.

C'est par ce moyen qu'on est arrivé aux résultats donnés dans le tableau suivant. Pour ce qui concerne les ions du premier ordre, on a donné le nombre de volts représentant l'énergie nécessaire pour élever d'une unité leur degré d'ionisation à partir de ceux des états ou termes spectraux correspondant aux configurations électroniques indiquées dont le niveau d'énergie est le plus profond. Ces nombres de volts représentent la différence entre les niveaux d'énergie de ces états et les états de moindre énergie des ions du second ordre qui leur correspondent. Pour ce qui concerne les atomes neutres, les nombres de volts donnés à côté de chaque configuration électronique se rapportent de même à celui des états de cette configuration dont le niveau d'énergie est le plus profond; l'énergie qu'ils représentent est la différence entre le niveau d'énergie de cet état et l'état où leur ion a un électron $4s$ sur sa couche superficielle. Mais il arrive quelquefois que l'état de moindre énergie de l'ion est celui où ses électrons superficiels sont tous sur la sous-couche $3d$. Le potentiel d'ionisation de l'atome correspond à l'excès de ce niveau d'énergie là sur le niveau d'énergie de l'état normal de l'atome. Pour éviter toute confusion, nous avons donné aussi ce potentiel d'ionisation. Dans les deux cas on a donné, à côté de chaque configuration électronique, le symbole du multiplet de termes qui correspond à son niveau d'énergie le plus profond.

Atome N	Niveaux d'énergie		Termes	Configurations électroniques K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p	M 3d	N 4s 4p	P. I.	Electrons extérieurs de l'ion 3d	4s	Termes	Niveaux d'énergie		Ions
Sc 21	6,57 5,13	1,44	$^2D_{3/2}$ ^4F	2	2 6	2 0	1 2	2 1	— 6,57 →	1 2	1	^3D ^3F	12,80 12,10	0,61	Sc^+
Ti 22	6,80 5,35	1,45	$^3F_2$ ^5F	2	2 6	2 6	2 3	2 1	— 6,80 →	2 3	1	^4F ^4F	13,60 13,45	0,15	Ti^+
Va 23	7,04 6,68	0,36	$^4F_3$ ^6D	2	2 6	2 6	3 4	2 1	— 6,76 →	4 3	 1	^5D ^5F	14,07 14,04	0,3	Va^+
Cr 24	8,24 7,28	0,96	$^7S_3$ ^5D	2	2 6	2 6	5 4	2 1	— 6,74 →	5 4	 1	^6S ^6D	16,06 15,01	1,5	Cr^+
Mn 25	7,40 5,76	1,64	$^6S_{5/2}$ ^6D	2	2 6	2 6	5 6	2 1	— 7,40 →	5 6	1	^5S ^5D	15,70 13,93	1,77	Mn^+
Fe 26	7,83 6,98	0,85	$^5D_4$ ^5F	2	2 6	2 6	6 7	2 1	— 7,83 →	6 7	1	^6D ^4F	16,05 16,03	0,2	Fe^+
Co 27	8,25 7,82	0,43	$^4F_{9/2}$ ^4F	2	2 0	2 6	7 8	2 1	— 7,82 →	8 7	 1	^3F ^5F	17,02 16,08	0,4	Co^+
Ni 28	8,65 8,63	0,02	$^3F_4$ ^3D	2	2 6	2 6	8 9	2 1	— 7,01 →	9 8	 1	^2D ^4F	18,19 17,15	1,04	Ni^+
Cu 29	10,61 9,02	1,39	$^2S_{1/2}$ ^2D	2	2 6	2 0	10 9	2 1	— 7,69 →	10 9	 1	^1S ^3D	20,34 17,62	2,72	Cu^+
Zn 30	0,36		$^1S_0$	2	2 0	2 6	10	2	— 9,36 →	10	1	^2S	15,89		Zn^+

On voit sur ce tableau comment varie, avec l'accroissement de la charge du noyau, la force de la liaison des électrons $4d$ et $3s$. Lorsque l'ion Sc^{++} capture un électron pour donner un ion Sc^{+}, celui-ci atteint son état de moindre énergie quand l'électron capturé se trouve sur la sous-couche $4s$. L'état de moindre énergie de l'ion Ti^{+} est également celui pour lequel l'électron capturé par l'ion Ti^{++} se trouve sur la sous-couche $4s$. Mais son énergie est alors beaucoup moins inférieure à celle qui lui revient quand cet électron est sur la sous-couche $3d$ que dans le cas de l'ion Sc^{+}. Aussi bien l'état de moindre énergie des deux ions suivants Va^{+} et Cr^{+} est-il celui où leur électron capturé en dernier lieu se trouve sur la sous-couche $3d$. Avec l'ion Cr^{+}, la sous-couche $3d$ contient 5 électrons, la moitié du nombre nécessaire à sa saturation. Son état de moindre énergie, caractérisé par le terme ^6S, correspond alors à une distribution dans laquelle aucun de ses électrons n'est accouplé à un autre pour former une paire de Pauli. Sa configuration doit être dès lors pareille à celle d'une sous-couche saturée, sauf qu'à chacune des orientations d'orbites possibles dans une telle sous-couche, il correspond un électron au lieu de deux électrons accouplés en une paire de Pauli : elle doit donc avoir la même symétrie sphérique qu'une sous-couche saturée et posséder, par conséquent, une stabilité relativement grande. On s'explique ainsi que l'ion Mn^{+}, qui vient après Cr^{+} ait pour état de moindre énergie celui où sa sous-couche $3d$ contient encore 5 électrons et où son dernier électron se trouve sur la sous-couche $4s$. L'ion Fe^{+}, qui vient après, a aussi son dernier électron sur la couche $4s$ quand il est dans son état de moindre énergie; mais cette énergie n'est plus inférieure que de très peu à celle qui lui reviendrait si ce dernier électron était sur la sous-couche $3d$. Aussi doit-on s'attendre que, dans les ions suivants, dont la charge nucléaire devient de plus en plus grande, l'état de moindre énergie redevienne celui où l'électron capturé en dernier lieu est sur la sous-couche $3d$ et que le niveau d'énergie de cet état soit de plus en plus profond par rapport à celui où cet électron est sur la sous-couche $4s$. C'est en effet ce qu'on observe sur la série des ions Co^{+}, Ni^{+} et Cu^{+}, jusqu'à ce qu'avec l'ion Cu^{+} la sous-couche $3d$ se trouve saturée.

La suite des configurations des atomes neutres de la série donne lieu à des remarques du même genre. A la vérité, leur configuration normale est le plus souvent celle où leurs deux derniers électrons se trouvent sur la sous-couche $4s$, alors que la configuration de moindre énergie de leurs ions est plus généralement celle où leur dernier électron est sur la sous-couche $3d$. C'est que, dans un ion, la charge nucléaire est plus grande que la somme des charges de ses électrons, et que, par conséquent l'ordre de succession des niveaux d'énergie des orbites électroniques doit se rapprocher davantage de celui qui leur revient dans les ions hydrogénoïdes, où les orbites $3d$ ont des niveaux plus profonds que dans les orbites $4s$. Mais, de même que dans la suite des ions des éléments de la série, la sous-couche $3d$ a une stabilité particulièreuent grande dans les atomes neutres où elle contient, soit les 10 électrons nécessaires à sa saturation, soit la moitié de ce nombre. C'est ce

qui fait qu'après les atomes de Sc, Ti, Va qui, dans leur état normal, ont tous 2 électrons $4s$, avec 1, 2, 3 électrons $3d$, vient un atome, Cr, qui n'a plus qu'un électron $4s$ mais 5 électrons $3d$. Les atomes qui suivent, Mn, Fe, Ni, ont de nouveau 2 électrons $4s$, jusqu'à ce que, avec Ni, la couche $3d$ approche de sa saturation. Mais avec le Cu qui a un électron de plus qu'il n'en faut pour saturer la sous-couche $3d$, on retrouve une configuration normale où la sous-couche $4s$ ne contient qu'un seul électron. C'est ce qui fait aussi que, dans les atomes Va et Ni, qui précèdent immédiatement ceux où se forment les sous-couches de 5 ou de 10 électrons $3d$, l'ionisation correspond au déplacement de *deux* électrons ; en même temps que l'un des électrons $4s$ de l'atome est expulsé, l'autre passe sur la sous-couche $3d$.

33. Les configurations électroniques de moindre énergie des atomes de la série du palladium ont été établies par la même méthode que celle des atomes de la série du fer, en utilisant les résultats fournis par l'analyse de leurs spectres et de ceux de leurs ions. Elles sont données dans le tableau suivant (page 1116). Comme, dans l'ensemble, les spectres de ces éléments ne sont pas aussi bien connus que ceux de la série du fer, on a donné seulement les différences entre les niveaux d'énergie des diverses configurations indiquées et ceux des configurations de moindre énergie.

La comparaison de ces configurations avec celles des éléments correspondants de la série du fer met en évidence tout de suite une différence importante. Dans les premiers éléments de la série du palladium, la stabilité relative des orbites $4d$ et $5s$ se retrouve à peu près la même que, dans la série du fer, celle des orbites $3d$ et $5s$; il n'en est plus de même pour les éléments suivants. A partir du niobium, les électrons $4d$ sont liés aux noyaux de leurs atomes un peu plus fortement, par rapport aux électrons $5s$, que ne le sont les électrons $3d$, dans la série du fer, par rapport aux électrons $4s$. On peut interpréter ces faits en remarquant que les orbites $4d$ dont l'exentricité est plus grande que celle des orbites $3d$, doivent plonger plus profondément à l'intérieur de l'amas des électrons des couches intérieures de leurs atomes, de sorte que leur liaison au noyau doit croître plus rapidement avec l'accroissement du nombre atomique de ces atomes.

Mais s'il en est ainsi, on doit s'attendre que, dans la série du platine, les électrons $5d$, qui décrivent des orbites d'excentricités encore plus grandes soient liés encore plus fortement par rapport aux électrons $6s$ que ne le sont, dans la série précédente, les électrons $4d$ par rapport aux électrons $5s$. Les résultats, à la vérité assez fragmentaires, auquels a conduit l'analyse des spectres de ces éléments ne sont pas conformes à cette prévision.

L'examen du tableau de la page 1117 montre bien que les électrons $5d$ sont liés plus fortement à leurs noyaux dans l'ion La^+ qu'ils ne le sont dans les ions Sc^+ et Y^+. Mais les configurations normales des atomes de la suite de la série se rapprochent plutôt de celles de la série du fer que de celle du palladium. Pour le tungstène, on trouve même que la liaison au noyau des électrons $5d$ est, par rapport aux électrons $6s$, plus faible que ne l'est la liaison des électrons $3d$

Série du Palladium.

Atome N	Niveaux d'énergie	Termes	Configurations électroniques K	L	M	N 4s	4p	4d	4f	O 5s	5p	P. I.	Electrons extérieurs de l'ion 4d	5s	Termes	Niveaux d'énergie	Ion
Y 39	O 1,36	^{2}D ^{4}F	2	8	18	2	6	1 2		2 1		— 6,5 ➤	 1 2	2 1	$^{1}S_{0}$ ^{3}D ^{3}F	O 0,10 0,40	Y^{+}
Zr 40	O 0,60	^{3}F ^{3}F	2	8	18	2	6	2 3		2 1		— 6 ➤	2 3	1	^{4}F ^{4}F	O 0,4	Zr^{+}
Nb 41	O très voisins de O	^{6}D ^{4}F	2	8	18	2	6	4 4		1 2			4 3	 1	^{5}D ^{5}F	O 1,5 ?	Nb^{+}
Mo 42	O 1,35	^{7}S ^{5}D	2	8	18	2	6	5 4		1 2		— 7,35 ➤	5 4	 1	^{6}S ^{6}D	O	Mo^{+}
Ma 43	O	^{6}D ?	2	8	18	2	6	6		1			6		^{5}D ?	O	Ma^{+}
Ru 44	O 0,92	^{5}F ^{5}D	2	8	18	2	6	7		1		— 7,5 ➤	7		^{4}F	O	Ru^{+}
Rh 45	O 0,40	^{4}F ^{2}D	2	8	18	2	6	8 7		1 2		7,7 ➤	8		^{3}F	O	Rh^{+}
Pd 46	O 0,81	$^{1}S_{0}$ $^{1}D_{1}$	2	8	18	2	6	10 9		 1		8,28 ➤	9 8	 1	^{2}D ^{4}F	O 0,16 ?	Pd^{+}
Ag 47	O 2,6	$^{2}S_{1/2}$ ^{2}D	2	8	18	2	6	10 9		1 2		— 7,33 ➤	10		$^{1}S_{0}$	O	Ag^{+}
Cd 48	O	$^{1}S_{0}$	2	8	18	2	6	10		2		8,95 ➤	10	1	$^{2}S_{1/2}$	O	Cd^{+}

Série du platine.

Atome N	Niveaux d'énergie	Termes	Configurations électroniques K	L	M	N	O 5s	5p	5d	P 6s	6p	(P. I.)	Electrons extérieurs de l'ion 5d	6s	Termes	Niveaux d'énergie	Ion+
La 57	O	^4F ^2D	2	8	18	18	2	6	2 1	1 2		5,5	2 1	 1	^3F ^3D	O 0.22	La^+
Ct ou Hf 72		^3F	2	8	18	32	2	6	2 3	2 1			2	1	^4F ou ^2D	O	Ct^+
Ta 73			2	8	18	32	2	6	(3)	(2)							Ta^+
W 74	O 0,36	^5D ^7S	2	8	18	32	2	6	4 5	2 1		8,1					W^+
Re 75			2	8	18	32	2	6	(5)	(2)							Re^+
Os 76			2	8	18	32	2	6	(6)	(2)							Os^+
Ir 77			2	8	18	32	2	6	(7)	(2)							Ir^+
Pt 78	O 0,10	$^3D_{5/2}$ ^4F	2	8	18	32	2	6	9 8	1 2		9,2					Pt^+
Au 79	O 1,1	$^2S_{1/2}$ $^2D_{5/2}$	2	8	18	32	2	6	10 9	1 2		9,20					Au^+
Hg 80	O	$^1S_0$	2	8	18	32	2	6	10	2		10,39	10	1	^2S		Hg^+

par rapport aux électrons 4*s* dans l'atome correspondant (Cr) de la série du fer. C'est que la série du platine est coupée en deux parties, entre lesquelles s'insère le groupe des 14 éléments Ce-Lu. Les atomes qui viennent après le lutécium doivent avoir une sous-couche 4*f* saturée par 14 électrons et liée plus fortement à leurs noyaux que ne le sont leurs électrons 5*d* et 6*s*. Or, l'effet d'écran de cette sous-couche doit être nécessairement moins grand sur les électrons 6*s* que sur les électrons 5*d* dont les orbites sont moins allongées. Etant donné la grandeur de la charge nucléaire des atomes considérés, on conçoit que la différence de ces effets d'écran puisse être suffisante pour produire les effets observés.

34. Dans tous les cas d'ailleurs, les électrons des deux sous-couches superficielles des atomes des séries du fer, du palladium et du platine sont liés à leurs noyaux beaucoup moins fortement que ceux des sous-couches plus profondes. C'est ce qui fait que les propriétés chimiques de ces éléments sont déterminées par ces électrons-là, et que, par conséquent, les éléments qui se correspondent dans chaque série ont des propriétés chimiques analogues. C'est ainsi que, dans la première moitié de chaque série, la valence maximum de l'un quelconque de ces atomes est égale au nombre des électrons de ses deux couches superficielles. Il n'en est plus de même, à la vérité : dans la série du Fer, après le manganèse dont la valence maximum est 7, dans les séries du palladium et du platine après le ruthénium et le rhodium, dont la valence maximum est 8. Les valences observées sont de plus en plus inférieures au nombre des électrons des deux couches superficielles à mesure qu'on avance davantage vers la fin de la série. C'est que la stabilité des sous couches 3*d*, 4*d* et 5*d* devient de plus en plus grande. Mais c'est alors qu'apparaît surtout la différence de stabilité de ces sous-couches. Dans la série du palladium. la sous-couche 4*d* est saturée dès le palladium ; les atomes qui suivent, l'argent et le cadmium, sont toujours, le premier monovalent le second divalent. Dans les séries du fer et du platine, le zinc et le mercure ne sont jamais que divalents, tout comme le cadmium. Mais le cuivre peut être soit monovalent, soit *divalent*; quant à l'or, il peut être soit monovalent, soit *trivalent*. C'est que ces deux atomes sont les premiers de leur série qui, dans leur état normal, aient 10 électrons sur leur sous-couche 3*d* ou 5*d*. L'énergie nécessaire pour porter un de ces électrons sur la sous-couche superficielle 4*s* ou 6*s* est notablement moindre que celle qui est exigée pour porter un des électrons de l'atome d'argent de la sous-couche 4*d* à la sous-couche superficielle 4*s*. Le cuivre et l'or pourront donc, comme l'argent et comme les alcalins, donner des ions monovalents quand ils ont leur configuration normale, avec un seul électron sur leur sous-couche superficielle. Mais on conçoit que le cuivre puisse aussi donner des ions cuivriques Cu^{++} divalents, quand il a 2 électrons sur sa couche superficielle. Pour concevoir la possibilité d'une *trivalence* de l'or, il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'admettre l'existence d'un ion Au^{+++}, car les molécules où l'or est trivalent ne paraissent pas être des molécules ioniques. Il suffit qu'il n'ait plus que 9 électrons sur sa sous-couche 5*d*, et que ses deux autres élec-

trons superficiels soient l'un sur la sous-couche $5s$, l'autre sur une orbite $6p$. A une telle configuration il correspond en effet des termes spectraux de multiplicité 4, lesquels ont d'ailleurs été trouvés dans le spectre de l'or. Or, à ces termes spectraux il doit correspondre justement une valence non polaire de valeur 3.

Il va sans dire qu'on est loin encore de pouvoir établir une coordination précise des différentes valences que manifestent les divers atomes des trois séries du fer, du palladium et du platine avec leurs configurations électroniques. Pour cela il faudrait connaître aussi les états quantiques dans lesquels se trouvent les électrons des couches superficielles de ces atomes quand ils sont combinés avec d'autres atomes. Malgré les progrès réalisés au cours des dernières années, l'étude des spectres moléculaires n'a n'a pas fourni encore les données nécessaires à cet effet. Pour ce qui concerne les composés simples où les atomes entrent sous la forme d'ions, on a pu s'assurer néamoins que les propriétés de ces ions sont bien celles que laissent prévoir les structures électroniques attribuées aux atomes correspondants.

On avait remarqué que, contrairement à ce qui a lieu pour les ions des séries normales de 8 éléments, les ions des séries de 10 éléments présentent souvent des colorations caractéristiques. Les ions de la série du fer ont été particulièrement bien étudiés de ce point de vue. Or, on a pu s'assurer qu'ils étaient colorés toutes fes fois qu'ils provenaient d'atomes ayant perdu un nombre d'électrons tel que leur sous-couche superficielle soit une sous-couche $3d$ non saturée. Il apparaissait ainsi que les électrons restants à des ions sur cette sous-couche $3d$ peuvent absorber des radiations de quanta $h\nu$ aussi faibles que ceux de la sous-couche la plus superficielle des atomes neutres ; ce qui correspondait bien à la stabilité relativement faible attribuée aux électrons $3d$ de ces atomes.

On avait remarqué d'autre part que, contrairement encore à ce qui a lieu pour les ions des séries normales de 8 éléments, qui sont tous diamagnétiques, les ions de la série du fer sont le plus souvent *paramagnétiques*. On a pu s'assurer qu'il en est ainsi toutes les fois que les ions considérés ont sur leur sous-couche superficielle $3d$ un nombre d'électrons inférieur à celui qui correspond à sa saturation. D'après la règle de Pauli, on doit s'attendre justement que, dans ces ions, les moments magnétiques de leurs électrons aient une résultante différente de zéro. Mais alors, il y a lieu de se demander si les résultantes correspondent bien aux susceptibilités magnétiques mesurées. Or, d'après la théorie classique de Langevin et Weiss, laquelle est conforme d'ailleurs aux résultats fournis par la mécanique ondulatoire (L. Brillouln, v. Vleck), la susceptibilité magnétique par molécule-gramme est reliée au moment magnétique par molécule-gramme σ au moyen de la formule $\sigma = \sqrt{3RC}$, où R est la constante des gaz parfaits et C la constante de Curie, produit de la susceptibilité magnétique par la température absolue. Si on prend comme unité de moment magnétique le *magnéton de Weiss*, lequel est 1123,5 pour une molécule-gramme, le moment magnétique

d'un ion s'exprime en fonction de sa constante de Curie par l'expression $p = 14,07 \sqrt{C}$. On a donc à vérifier si la constante de Curie obtenue pour les différents ions de la série du fer correspond aux nombres de magnétons représentant les résultantes des moments magnétiques de leurs électrons. Pour calculer ces résultantes, il y a lieu d'admettre que les états quantiques de ces électrons sont ceux qui correspondent au niveau de moindre d'énergie de la sous-couche qu'ils constituent. D'après la règle de Hund, ce sont ceux qui correspondent aux plus grandes des valeurs de leurs quantiques globaux L et S qui ne sont pas exclues par la règle de Pauli. Or, s'il en est ainsi, les résultantes des moments magnétiques de translation et des moments magnétiques de translation des électrons considérés seront parfaitement déterminées : elles auront respectivement pour expressions :

$$M_L = \sqrt{L(L+1)} \cdot \frac{\varepsilon}{2\mu c} \cdot \frac{h}{2\pi} \text{ et } M_S = \sqrt{4S(S+1)} \cdot \frac{\varepsilon}{2\mu c} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Il ne reste plus qu'à déterminer la façon dont ces résultantes se combinent entre elles. Considérant que, dans les combinaisons où ils se trouvent engagés ou même dans les solutions, les moments magnétiques M_L des ions des différents atomes doivent réagir les uns sur les autres, alors que les réactions mutuelles de leurs moments M_S doivent rester toujours très faibles, (Stoner (1929) a posé que ces moments magnétiques M_L et M_S doivent s'orienter *indépendamment* dans le champ extérieur servant à faire les mesures de susceptibilités. Dans ces conditions leur résultante doit représenter un nombre de magnétons de Weiss :

$$p = 4.97 \, . \sqrt{4S\,(S+1) + L\,(L+1)}\,,$$

un magnéton de Bohr $\frac{\varepsilon}{2\mu c} \cdot \frac{h}{2\pi}$ valant 4,97 magnétons de Weiss. Il doit en être ainsi du moins si les actions mutuelles des moments M_L de l'assemblage d'ions constituant le milieu étudié sont assez faibles pour qu'ils puissent s'orienter librement dans le champ extérieur. Sinon la contribution de ces moments sera diminuée, de sorte que, si leurs actions mutuelles dirigées dans tous les sens sont extrêmement fortes, le moment p sera donné pratiquement par la formule :

$$p = 4.97 \sqrt{4S\,(S+1)}$$

On doit s'attendre dès lors que les moments déduits des observations soient compris entre les valeurs données par ces deux formules. La figure ci-contre montre que c'est bien ce qui a lieu (*fig.* 34), ce qui est une justification remarquable des configurations électroniques adoptées pour les atomes de la série du fer.

35. *Le groupe des terres rares.* — La considération des propriétés magnétiques des ions a été extrêmement précieuse pour l'établissement de la structure électronique des atomes qui, dans le

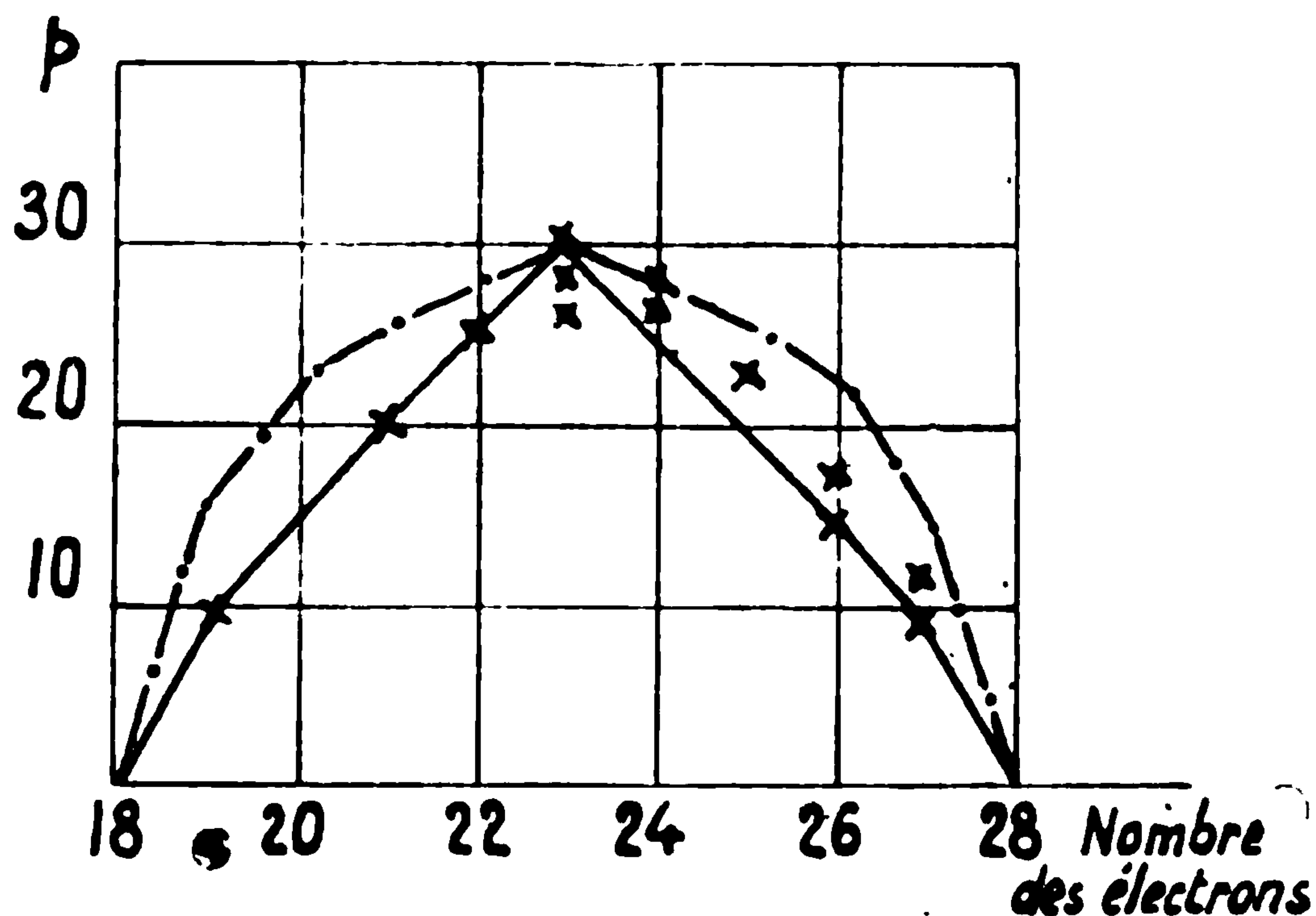


Fig. 31. — Moments magnétiques des ions de la série du Fer.

tableau périodique, sont compris entre le lanthane et le celtium, car leurs spectres optiques n'ont pas encore été analysés.

Etant donné que le nombre de ces éléments est précisément égal au nombre des électrons nécessaire pour saturer la sous-couche électronique $4f$, il y a lieu de penser que la progression du nombre de leurs électrons correspond au remplissage de cette sous-couche inoccupée encore par les électrons du lanthane. Etant donné d'autre part que ces éléments sont tous trivalents comme le lanthane, il y a lieu de penser en outre qu'ils ont la même structure superficielle que lui, avec trois électrons sur les sous-couches $5d$ et $6s$, et que leurs électrons $4f$ sont liés à leurs noyaux un peu plus fortement que ceux-là. Comme le lanthane a deux électrons $3d$ et un seul électron $3s$, il y a d'ailleurs lieu de penser qu'il en est de même des atomes qui suivent. Mais, comme le samarium et l'europium, qui sont respectivement le cinquième et le sixième atome de la série, donnent aisément des ions divalents ; comme, d'autre part, le celtium a deux électrons sur sa couche $6s$, il semble probable qu'à partir du samarium, les atomes des terres rares ont aussi deux électrons $6s$. On arrive ainsi aux configurations données dans le tableau de la page suivante, avec les termes fondamentaux des spectres qui doivent leur correspondre et les potentiels d'ionisation obtenus pour quelques éléments de la série, en mesurant la conductibilité de flammes chaudes nourries de leurs oxydes (Rolla et Piccardi (1929).

Il n'est évidemment pas impossible que la distribution de ces électrons superficiels présente le long de la série des variations analogues à celles que l'on rencontre dans les séries de 10 éléments. Mais il est bien évident qu'on ne peut rien dire de précis tant qu'on n'aura pas analysé les spectres optiques de ces éléments, ce qui ne se fera pas sans peine, étant donné le degré de multiplicité très élevé que doivent avoir la plupart de leurs multiplets de termes, étant donné d'autre part que les écarts entre les termes de ces multiplets doivent être très considérables.

Atome N		K	L	M	N 4s	N 4p	N 4d	N 4f	O 5s	O 5p	O 5d	P 6s	P 6p	Termes	P. I.
Ce	58	2	8	18	2	6	10	1	2	6	2	1		^{5}J	6.91
Pr	59	2	8	18	2	6	10	2	2	6	2	1		^{6}L	5.76
Nd	60	2	8	18	2	6	10	3	2	6	2	1		^{7}M	6.31
Il	61	2	8	18	2	6	10	4	2	6	2	1		^{8}M	
Sa	62	2	8	18	2	6	10	5	2	6	1	2		^{7}K	6.55
Eu	63	2	8	18	2	6	10	6	2	6	1	2		^{8}H	
Gd	64	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	2		^{9}D	6.65
Tb	65	2	8	18	2	6	10	8	2	6	1	2		^{8}H	6.74
Ds	66	2	8	18	2	6	10	9	2	6	1	2		^{7}K	6.82
Ho	67	2	8	18	2	6	10	10	2	6	1	2		^{6}L	
Er	68	2	8	18	2	6	10	11	2	6	1	2		^{5}L	
Tu	69	2	8	18	2	6	10	12	2	6	1	2		^{4}K	
Yb	70	2	8	18	2	6	10	13	2	6	1	2		^{3}H	7.06
Lu	71	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1	2		^{2}O	

(Configurations électroniques : K, L, M, N, O, P.)

On a, en revanche, des renseignements assez sûrs au sujet des électrons de la couche $4f$. D'une part, en effet, l'étude des spectres de Rœntgen des éléments des terres rares a montré que leurs atomes contiennent bien de tels électrons. On a pu s'assurer que les termes N_{VI} et N_{VII} qui correspondent à une sous-couche électronique $4s$ apparaissent dès le samarium. Comme on devait s'y attendre, ces termes sont d'ailleurs accompagnés de termes secondaires qui sont séparés d'eux par des intervalles encore plus grands que ceux que l'on rencontre entre les termes des sous-couches en formation dans les séries de 10 éléments. L'existence d'une couche $4d$ en formation dans le groupe des terres rares a d'ailleurs été mise en évidence par l'influence qu'elle exerce sur la grandeur des termes plus profonds. Si on se reporte au diagramme de Moseley page 1110, on voit en effet que, le long de la série des terres rares, l'inclinaison des lignes qui représentent les termes O, N et M est brusquement diminuée. L'effet est particulièrement net en ce qui concerne les termes O_I et $O_{.I,III}$ qui se rapportent aux sous-couches $5s$ et $5p$. C'est bien ce qui doit avoir lieu si l'électron que chaque atome N de la série des terres rares a de plus que l'atome précédent N — 1 est un électron $4f$. Les orbites décrites par des électrons $4f$ doivent se trouver en effet à l'intérieur de la plus grande partie des trajectoires allongées décrites par des électrons $5s$ ou $5p$, de sorte que, d'un atome au suivant, l'effet de l'accroissement de la charge nucléaire sur la valeur des termes O_I et $O_{II,III}$ doit se trouver à peu près compensée par l'accroissement d'une unité du nombre des électrons faisant écran.

Qu'une couche $4f$ se trouve en formation le long de la série des terres rares, cela résulte aussi des propriétés des ions de cette

série d'éléments. La plupart de ces ions sont colorés. Mais la nature de leur couleur est d'un type assez différent de celui des ions des séries de 10 éléments. Si, en effet, on étudie les spectres d'absorption de ces deux sortes d'ions, on trouve que ceux des ions des terres rares sont formés de bandes très étroites, alors que ceux des autres sont formés, au contraire, de bandes très larges s'étendant sur plusieurs centaines d'angströms. C'est que, dans le dernier cas, l'absorption est le fait d'électrons superficiels sur lesquels agissent plus ou moins fortement les champs électriques engendrés par les ions situés dans leur entourage. Dans le cas des terres rares, dont les bandes d'absorption ne subissent pas d'élargissement par l'effet de champs électriques intermoléculaires, l'absorption doit donc être le fait d'électrons appartenant à une couche électronique relativement profonde.

Mais les résultats les plus importants sont ceux qu'a fourni l'étude des propriétés magnétiques des ions. De même que ceux des séries de 10 éléments, la plupart des ions des terres rares sont paramagnétiques. Or, de même qu'on l'a fait pour les propriétés magnétiques des ions de la série du fer, on a pu interpréter les propriétés magnétiques des ions des terres rares. Le problème était d'ailleurs beaucoup plus simple. Si, en effet, les propriétés de ces ions, qu'ils soient trivalents ou tétravalents, sont dues à leurs électrons $4f$, il est naturel de considérer que les moments magnétiques M_L et M_S de ces électrons ne sont soumis à aucune action extérieure ; que, par conséquent, ils se composent entre eux, dans les ions en solution ou en combinaison, comme ils le font dans les atomes isolés. Or, dans ces conditions, leur moment magnétique résultant doit s'exprimer au moyen de leur quantique global J et du facteur g de Landé par la formule :

$$M_J = g \cdot \sqrt{J(J+1)} \cdot \frac{\varepsilon}{2\mu c} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Ce moment doit donc correspondre à un nombre de magnétons de Weiss $p = 4.97 \cdot g\sqrt{J(J+1)}$. Or, en admettant que les électrons sont dans l'état quantique qui correspond à leur moindre énergie. Hund (1925) a obtenu la courbe suivante (*fig.* 35). Sauf en ce qui



Fig. 35. — Moments magnétiques des ions des terres rares. (La courbe en traits pleins est celle que donne la théorie.)

fortement chlorhydrique, on observe par contre une variation brusque du potentiel au moment où on a ajouté deux fois plus de permanganate que l'oxydation de l'iodure en iode n'en exige. Ce saut correspond à la réaction.



$$5I^- + 2MnO^{4-} + 5Cl^- + 16H^+ = 5ICl + 2Mn^{++} + 8H^2O$$

En solution fortement chlorhydrique, le chlorure d'iode est un oxydant seulement un peu plus fort que l'iode et bien moins fort que le brome.

L'oxydation fractionnée des halogénures dans une solution fortement chlorhydrique et en présence de tétrachlorure de carbone, donne donc plusieurs paliers de la courbe de potentiel. Le premier palier correspond à l'oxydation de l'iodure en iode, le deuxième à l'oxydation de l'iode en chlorure d'iode. Le saut entre ces deux paliers n'est pas net. Le troisième palier est dû à l'oxydation du bromure en brome. On observe un très grand saut du potentiel entre le deuxième et le troisième palier. On trouve donc très exactement la quantité de permanganate qui est nécessaire pour l'oxydation de l'iodure en chlorure d'iode, même en présence de grandes quantités de bromure.

Les essais ont montré qu'on peut facilement doser un équivalent d'iodure à côté de 1.000 équivalents de bromure et de n'importe quelle quantité de chlorure, avec une précision qui atteint quelques dixièmes pour cent.

Sur quelques combinaisons moléculaires.

MM. A. Perret et A. Krawcynski exposent ce qui suit :

Les recherches récentes ont établi que fréquemment les molécules à l'état gazeux ou dissout présentent une polarisation électrostatique notable.

On peut avec raison admettre que parmi les facteurs dont l'effet conduit à la constitution des molécules de 1re consolidation, l'hétérogénéité électrostatique de la molécule doit être importante. Nous nous sommes proposé de mettre en évidence par voie chimique la polarisation des chlorures d'acides en les faisant agir avec des molécules organiques polaires ou polarisables. Parmi celles-ci nous avons choisi l'aniline et ses produits de substitution, l'hexaméthylène-tétramine et quelques nitriles.

La réaction se produit en solution dans un solvant inerte et anhydre à basse température (—15°). Les concentrations des réactifs sont choisis de telle façon que la molécule organique soit toujours en grand excès par rapport à celle du chlorure d'acide. L'expérience acquise dans le domaine des combinaisons d'addition avec les cations métalliques et ces molécules polarisées a moutré qu'en règle générale elles sont monovalentes au point de vue de la coordination. Dans notre cas particulier nous avons constaté que pour une molécule de chlorure d'acide il y a toujours liaison de plusieurs *molécules polaires*.

Exemples : Cas du chlorure de sulfuryle :

Aniline : Obtention : au maximum de : SO^2Cl^2, $4.5.C^6H^5-NH^2$ p.f=144° — Ce produit est rigoureusement exempt de sulfanilide et ne consiste pas en un mélange de chlorhydrate et sulfate; avec les anilines substituées on obtient des produits analogues.

Hexaméthylènetétramine : obtention : de SO^2Cl^2, 3 Hexa; P. déc. 185°. — *Cas du chlorure de thionyle.* Ce chlorure a une stabilité relativement faible et permet difficilement d'isoler des produits de réaction de composition homogène.

Cas du $COCl^2$:

Hexaméthylènetétramine. — Avec le $COCl^2$ il y a réaction très violente, conduisant à l'apparition de produits de coupure de la molécule d'Hexa. Cependant en ajoutant la solution de $COCl^2$ convenablement diluée, on obtient un produit homogène correspondant à la composition moléculaire : $COCl^2$, 2 Hexa; P. déc. 192°. Le produit est tout à fait pulvérulent — ce qui le différencie nettement de ceux auxquels on parvient en employant une solution de $COCl^2$ concentrée, qui par contre sont toujours collants et se décomposent déjà vers 100°.

Nous avons également étudié les réactions analogues se produisant avec les mêmes bases mais avec les chlorures suivants :

Chlorure de nitrosyle, oxychlorure de phosphore et bromure de cyanogène.

En principe on peut résumer les résultats obtenus jusqu'à présent en disant que dans les combinaisons de 1re consolidation obtenues par action des chlorures d'acides sur les molécules polarisées, le coefficient moléculaire de ces dernières est toujours plus grand que celui du chlorure d'acide et que le rapport de ces coefficients est indépendant de l'acidité potentielle du chlorure.

Sur la combinaison des arylsulfamides et des aldéhydes (III).

MM. J. Lichtenberger et B. Barette exposent ce qui suit :

La condensation de la formaldéhyde et des arylsulfamides conduisant, selon les conditions. à des méthylolarylsulfamides de forme $Ar-SO^2-NH-CH^2OH$ ou à leurs produits d'anhydrisation $(Ar-SO^2-N=CH^2)^x$, ou encore pour les arylsulfamides N-monosubstituées à des dérivés méthyléniques de la forme $(Ar-SO^2-N-R)^2=CH^2$ (voir Lichtenberger et Hug, *Bull.* (4) t. **45**, p. 397; et t. **47**, p. 246; 1930 il était intéressant de remplacer la formaldéhyde par une autre aldéhyde, ici la benzaldéhyde. On sait par ailleurs que celle-ci se condense avec la benzamide pour donner la benzylidène-disulfamide (*Meyer et Hoffmann*, *Ann.*, t. **154**, p. 76; 1870 et *D. ch. G.*, t. **25**, p. 211 ; 1892).

Quelles que soient les conditions opératoires, (action de p. toluène-sulfamide sur la benzaldéhyde en présence d'agents de condensation divers, action de l'ammoniaque sur un mélange de benzaldéhyde et de p. toluène-sulfochlorure, action de p. toluène-sulfochlorure ou de p. toluène-sulfamide sur l'hydrobenzamide), les

résultats ont été négatifs dans le sens de la formation d'un produit de condensation quelconque entre la sulfamide et la benzaldéhyde.

Mais dans les tentatives de condensation de la p. toluène-sulfamide sur la benzaldéhyde en présence d'agents de condensation tels que HCl, $ZnCl^2$, et surtout H^2SO^4, on voit se former des quantités non négligeables (jusqu'à 3 0/0 de la théorie) de tétraphénylpyrazine, ou amarone; son perchlorate, non encore décrit, a été préparé, il s'obtient facilement par addition à une solution acétique chaude d'amarone, d'un excès de $HClO^4$: il cristallise aussitôt de petites tablettes quadrangulaires, bien formées, d'un rouge-orangé vif. Ce perchlorate se décompose très facilement à l'humidité; exposé à l'air, il se décolore et restitue l'amarone. Le dosage de l'acide fixé sur la molécule par alcalimétrie lui assigne la formule $C^{28}H^{20}N^2$, $2HClO^4$.

Le remplacement de la p.-toluène-sulfamide par la benzènesulfamide donne le même résultat.

L'obtention d'amarone par action d'une arylsulfamide sur la benzaldéhyde, est à rapprocher des nombreux modes de formation connus de ce cycle pyrazinique à partir de la benzaldéhyde, de la benzoïne, du benzile ou de leurs dérivés, et en particulier de sa formation par action de la formamide, l'acétamide ou la benzamide sur la benzaldéhyde, étudiée par Bulow (*D. ch. G.*, t. **26**, p. 973; 1893). Les amides donnent, il est vrai, de meilleurs rendements en amarone que les sulfamides.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 80. — Sur le nitrate de thoryle; par M. Ed. CHAUVENET et Mme SOUTEYRAND-FRANCK.

24.7.1930.

On ne connaît que des hydrates du nitrate de thorium ; Clève (1) a signalé l'existence d'un sel à 12 molécules d'eau que l'on obtiendrait sous la forme de cristaux en larges tables, en évaporant à froid et sur de l'acide sulfurique, une solution saturée de nitrate de thorium.

Fushe (2) aurait obtenu un hexhydrate sous la forme de prismes tétragonaux, par évaporation d'une solution concentrée et chaude de $(NO^3)^4Th$.

Nous avons repris l'étude des nitrates de thorium dans le but principal de préparer le sel auhydre et d'étudier l'hydrolyse de l'un de ses hydrates.

(1) *D. ch. G.*, t. **33**, p. 1900.
(2) *Z. angew. Chem.*, t. **115**, p. 1897.

Par évaporation lente à 15° et dans l'air sec d'une solution concentrée de nitrate de thorium, nous avons obtenu un pentahydrate, ainsi que le montrent les résultats analytiques suivants :

Trouvé : NO^3 0/0, 43,84; Th. 0/0, 40,34; H^2O 0/0, 15,83 (par différence). — Calculé pour $(NO^3)^4Th, 5H^2O$: NO^3 0/0, 43,47; Th. 0/0, 40,75; H^2O 0/0, 15,78.

Au départ de ce sel, nous avons cherché, par dessiccation, à préparer des hydrates moins riches en eau; disons tout de suite que les résultats auxquels nous sommes arrivés sont différents, selon que l'on dessèche le pentahydrate ou dans l'air sec privé de l'anhydrite carbonique, ou dans un courant de vapeurs nitriques.

Dessiccation à l'air sec. — Le nitrate pulvérisé est placé dans une nacelle de porcelaine préalablement tarée, laquelle est introduite dans un tube de verre à bouchons rodés et tubulés; un courant d'air sec et privé d'anhydride carbonique traverse lentement le tube que l'on peut maintenir à diverses températures, par chauffage au bain d'huile. A la sortie du tube, l'air barbote dans un laveur contenant un volume déterminé d'une liqueur titrée de potasse, destinée à donner éventuellement par un simple dosage volumétrique la quantité d'acide nitrique entraîné et provenant de la décomposition du nitrate.

Le pentahydrate subsiste sans altération jusqu'à 80° environ; mais si l'on dépasse cette température, il subit une perte dûe à de l'eau seulement; la diminution de poids aussi bien que le dosage du thorium indiquent qu'il s'est formé $(NO^3)^4Th, 3H^2O$; la perte d'eau est en effet égale à 6,59 0/0 au lieu de 6,30 0/0, et la quantité de thorium donnée par l'analyse est de 43,65 0/0, tandis que la quantité calculée pour le tri-hydrate est de 43,4 0/0.

A partir de 125°, et jusqu'à 150° environ, le nitrate à trois molécules d'eau perd simultanément de l'eau et de l'acide nitrique et il prend naissance le nitrate de thoryle hydraté $(NO^3)^2ThO, O,5H^2O$:

Trouvé : NO^3 0/0, 32,22; Th 0/0, 60,57. — Calculé : 32,33 et 60,62.

A partir de 150°, on obtient des systèmes (mélanges ou combinaisons), de moins en moins hydratés, à mesure que la température s'élève, et de plus en plus pauvres en acide nitrique, et à 360°, les dernières fractions d'eau et d'acide nitrique s'éliminent simultanément et complètement et le résidu obtenu est de la thorine pure ThO^2.

Le processus de la décomposition progressive du nitrate pentahydraté est tout à fait analogue à celui de la décompostion de la plupart des sels hydratés de zirconium.

Dessiccation dans un courant de vapeurs nitriques.

La dessiccation a été opérée daus un courant d'anhydride carbonique sec mélangé à des vapeurs nitriques entraînées par barbotage de CO^2 dans de l'acide nitrique fumant maintenu à 30°.

Tandis que le tri-hydrate du nitrate normal est le terme de la deshydratation sans perte d'acide du penta-hydrate, si elle est faite

à l'air ordinaire, on arrive à un bi-hydrate, en opérant dans des vapeurs nitriques vers 110° :

Trouvé : NO^3 0/0, 48,80 ; ThO 0/0, 44,91 ; H^2O 0/0, 6,20 par différence — Calculé pour $(NO^3)^4Th, 2H^2O$: NO^3 0/0, 48,01 ; ThO 0/0, 45,01 ; H^2O 0/0 6,98

A des températures supérieures à 110°, nous avons constaté que le départ d'eau est accompagné de celui d'acide. Les résultats sont les mêmes si l'on opère dans une atmosphère de vapeurs nitriques sous la pression d'une centaine de millimètres de mercure, ou dans une atmosphère de vapeurs nitreuses.

Il nous a été donc impossible d'obtenir le nitrate de thorium anhydre.

Hydrolyse du nitrate de thorium.

Nous avons dit précédemment que nous avons isolé le nitrate de thoryle $(NO^3)^2ThO$, 0,5 H^2O ; il nous a paru intéressant de vérifier si ce corps se forme par hydrolyse du nitrate de thorium. Dans ce but, nous avons progressivement neutralisé par de la soude une solution de ce sel et nos opérations ont été suivies par des mesures de résistance à la température de 34°.5. Le tableau suivant résume nos expériences :

Solution fraîchement préparée :

$(NO^3)^4Th, 5H^2O$ n/50 cc.	NaOH n/50 cc.	Résistance Ohms
5	0	138
5	4	150
5	7	156
5	9	160
5	10	163
5	12	169
5	14	175
5	16	184

Solution faite 3 mois avant :

$(NO^3)^4Th, 5H^2O$ n/50 cc.	NaOH n/50 cc.	Résistance Ohms
5	0	138
5	4	144
5	7	150
5	9	153
5	10	155
5	12	161
5	14	167
5	16	174

Les courbes construites avec ces données présentent un point anguleux correspondant à 2 molécules de NaOH ; ces résultats permettent donc de conclure, d'une part qu'il s'est formé, par hydrolyse du nitrate, un corps avec mise en liberté de deux

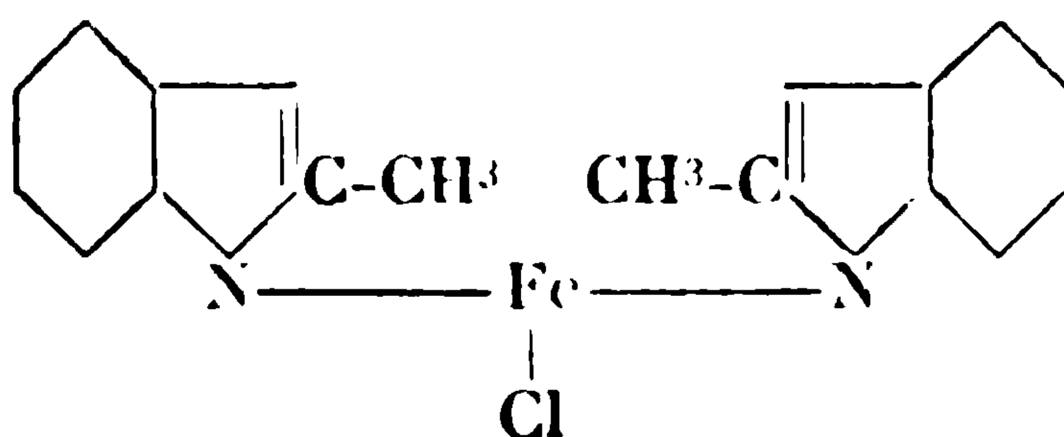
molécules d'acide nitrique, réaction qui correspond à la formation de $(NO^3)^2Th(OH)^2$ ou $(NO^3)^2ThO, H^2O$, et d'autre part que l'hydrolyse est limitée à cette seule transformation.

De tous ces faits il se dégage donc que le thorium, soit par l'hydrolyse de ses sels, soit par le mode de décomposition par la chaleur de ses dérivés hydratés, doit être rapproché du zirconium, dont les composés de ce point de vue, se conduisent dans les mêmes conditions d'une manière analogue.

N° 81. — Action comparée des sels halogénés de fer sur les magnésiens et les zinciques; par G. CHAMPETIER.

(13.6.1930.)

Kondireff et Fomine (1) ont signalé en 1914 une méthode de préparation des carbures d'hydrogène basée sur l'action du perchlorure de fer sur les dérivés organomagnésiens. Les expériences ont été reprises ensuite par divers expérimentateurs en vue de mettre en évidence, dans cette réaction, la formation intermédiaire d'organométalliques du fer. Ainsi B. Oddo (2) admet la formation intermédiaire du composé organométallique non isolé $(C^6H^5)^2Fe\text{-}Cl$ par analogie avec la formation d'un composé de formule analogue



qu'il obtint par action du perchlorure de fer sur le magnésyl-α-méthyl-indol.

Bennett et Turner (3) concluent, dans la réaction du chlorure ferrique sur le bromure de phénylmagnésium, à la formation d'un organométallique du fer soluble dans l'éther et abaissant le point de fusion du diphényle obtenu dans cette réaction.

La fixation de l'acétylène sur le bromure de phénylmagnésium en présence de perchlorure de fer ayant conduit à envisager la formation intermédiaire d'un organométallique du fer instable (4) la présente étude a été effectuée en vue de suivre systématiquement la réaction du chlorure ferrique sur le bromure de phénylmagnésium et d'essayer de caractériser l'organométallique qui peut prendre naissance intermédiairement.

(1) Kondireff et Fomine, *Jour. Soc. Chim. Phys. Russe*, 1914, t. **46**, p. 620.
(2) B. Oddo, *Gazz. Chim. Ital.* (2), 1914, t. **44**, p. 268.
(3) Bennet et Turner, *Jour. Roy. Soc. New. South. Wales*, 1919, t. **53**, p. 100.
(4) A. Job et G. Champetier, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1930. t. **47**, p. 279.

A. — L'addition de quantités croissantes de perchlorure de fer anhydre, en solution éthérée anhydre titrée, à une quantité donnée de bromure de phénylmagnésium détermine une réaction violente au cours de laquelle se forme un précipité noir abondant. La réaction s'arrête lorsque la quantité de perchlorure de fer ajouté correspond à une molécule pour trois molécules du magnésien initial.

La solution éthérée contient après réaction du diphényle et des éthérohalogénures de magnésium. Le dépôt noir est constitué par du fer métallique très actif, ainsi que l'ont signalé A. Job et R. Reich (5); il décompose l'eau à froid avec dégagement d'hydrogène, il s'oxyde immédiatement à l'air avec incandescence, il réduit rapidement le chlorure ferrique en solution éthérée à l'état de chlorure ferreux, insoluble dans l'éther. C'est d'ailleurs cette dernière réaction qui se produit si, dans l'expérience précédente, l'on continue à ajouter du perchlorure de fer après disparition du magnésien.

La réaction du perchlorure de fer sur le bromure de phénylmagnésium peut donc se formuler :



$$(I)\quad 6C^6H^5MgBr + 2FeCl^3 \rightarrow 3C^6H^5\text{-}C^6H^5 + 2Fe + 3MgBr^2 + 3MgCl^2$$

B. — Inversement l'addition de quantités croissantes de bromure de phénylmagnésium, en solution éthérée titrée, à une quantité donnée de perchlorure de fer anhydre en solution éthérée anhydre détermine encore la formation de diphényle, mais avec apparition d'un précipité rougeâtre de chlorure ferreux. La disparition du chlorure ferrique est totale lorsque la quantité de magnésien ajouté correspond à une molécule pour une molécule de chlorure ferrique initial. A ce moment la réaction peut se formuler :



$$(II)\quad 2C^6H^5MgBr + 2FeCl^3 \rightarrow C^6H^5\text{-}C^6H^5 + 2FeCl^2 + MgBr^2 + MgCl^2$$

Si l'on continue à ajouter du magnésien, celui-ci réagit sur le chlorure ferreux avec formation de diphényle et de fer métallique. La transformation du chlorure ferreux en fer métallique est totale pour une addition supplémentaire de deux molécules de bromure de phénylmagnésium.



$$(III)\quad 2C^6H^5MgBr + FeCl^2 \rightarrow C^6H^5\text{-}C^6H^5 + Fe + MgBr^2 + MgCl^2$$

Cette réaction est d'ailleurs beaucoup plus lente que la précédente, le fer métallique se déposant à la surface du chlorure ferreux et le protégeant contre l'action du magnésien.

Il est à remarquer que lorsque la réaction III a pris fin la quantité totale de magnésien employé correspond à trois molécules pour une molécule initiale de perchlorure de fer, la réaction totale est alors la réaction I indiquée dans la première série d'expériences.

C. — Dans aucune de ces réactions il n'a été possible de mettre

(5) A. Job et R. Reich, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 1439.

en évidence un organométallique du fer intermédiaire; cependant son existence semble probable car en opérant à des températures voisines de — 40° on ne constate pas, lors du mélange d'une molécule de chlorure ferrique et de trois molécules de magnésien phénylé en solution éthérée, la formation immédiate du dépôt de fer; la solution éthérée prend une teinte brune uniforme, elle se décompose avec précipitation de fer par élévation de température. La nature de l'organométallique du fer intermédiaire est d'ailleurs difficile à déterminer par suite de sa décomposition instantanée en fer et diphényle : il n'est pas possible de dire s'il se forme directement un triphényl-fer, ou s'il y a réduction préalable du chlorure ferrique en chlorure ferreux puis formation d'un diphényl-fer, ou encore, comme le suppose Oddo, si c'est un composé tel que $(C^6H^5)^2Fe\text{-}Cl$ qui prend naissance. Dans tous les cas, le fer issu de la décomposition d'un tel organométallique pouvant ramener un excès de chlorure ferrique à l'état de chlorure ferreux, il n'est pas possible de faire à ce sujet d'hypothèse valable.

D. — L'action du chlorure ferreux sur le bromure de phénylmagnésium conduit, comme il a été vu précédemment, à du fer métallique et à du diphényle sans qu'il soit possible de caractériser l'organométallique intermédiairement formé. Il était intéressant de comparer cette réaction avec celle que pourrait donner un zincique phénylé mixte, réactif moins violent que le magnésien correspondant, comme cela avait été effectué par A. Job et R. Reich (6) pour les dérivés éthylés. Mais une difficulté se présente dans le cas des dérivés phénylés par suite de l'insolubilité dans l'éther du chlorure de zinc-phényle et du chlorure ferreux. Pour cette raison le chlorure ferreux a été abandonné et remplacé par l'iodure ferreux soluble dans l'éther et qui réagit sur le bromure de phénylmagnésium de la même manière que le chlorure ferreux.

Comme dans le cas des dérivés éthylés, la réaction évolue d'une manière toute différente suivant que l'on s'adresse au magnésien mixte phénylé ou au zincique mixte phénylé.

L'iodure ferreux réagit sur le chlorure de zinc-phényle avec formation d'un organométallique stable en milieu éthéré : l'*iodure de fer-phényle*, suivant la réaction :



$$2C^6H^5ZnCl + 2FeI^2 \rightarrow 2C^6H^5FeI + ZnCl^2 + ZnI^2$$

L'hydrolyse de la solution éthérée s'effectue suivant la réaction :



$$2C^6H^5FeI + 2H^2O \rightarrow 2C^6H^6 + Fe(OH)^2 + FeI^2$$

l'hydrate ferreux obtenu ne contient qu'une quantité inappréciable d'hydrate de zinc ce qui prouve la disparition du zincique phénylé.

Il faut signaler comme conclusion que si de nombreux organométalliques ont été préparés par action sur les organomagnésiens mixtes d'halogénures de métaux moins électropositifs que le

(6) A. Job et R. Reich, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 32, p. 1390 et *C. R.*, 1922, t. 174, p. 1358.

magnésium, la méthode ne donne pas de résultat avec certains sels métalliques comme ceux de fer, de nickel, de cobalt; dans ces cas, la réaction donne uniquement du métal. Les travaux de A. Job et R. Reich (7) sur les dérivés éthylés, les présents travaux sur les dérivés phénylés montrent que l'on peut néanmoins réussir certaines de ces préparations en ne s'adressant plus au magnésien, mais en choisissant convenablement un autre organométallique de métal plus électropositif que le métal du sel halogéné employé.

Partie expérimentale.

I. *Action du perchlorure de fer sur le bromure de phénylmagnésium.*

Dans une première série d'expériences, la solution éthérée de bromure de phénylmagnésium (1/20 molécule) titrée suivant la méthode de A. Job et R. Reich était placée dans un ballon à trois tubulures purgé d'air par un courant d'azote sec. La tubulure centrale du ballon portait un agitateur rotatif à joint de mercure et une arrivée d'azote, les deux autres tubulures étaient munies, l'une d'un thermomètre, l'autre d'une burette graduée permettant d'introduire dans le ballon une solution éthérée anhydre de perchlorure de fer anhydre sublimé. Cette solution de perchlorure de fer avait été préalablement titrée par réaction sur l'iodure de potassium et dosage, par l'hyposulfite de sodium, de l'iode libéré.

Le ballon à trois tubulures était placé dans un thermostat, il était relié à un gazomètre à azote par l'intermédiaire d'un système de tubes désséchants à ponce sulfurique et à ponce phosphorique.

L'introduction de la solution éthérée de chlorure ferrique dans la solution magnésienne était effectuée à la cadence de 60 centimètres cubes (1/60 molécule) à l'heure. Une prise d'essai était effectuée de temps à autre, et, après centrifugation en atmosphère d'azote, le magnésien dosé dans la liqueur claire; voici quelques résultats relatifs à une expérience effectuée à 6°-7°.

Poids $FeCl^3$ en gr.	Poids restant de C^6H^5MgBr en gr.	Nombre de molécules de $FeCl^3$ pour 3 molécules C^6H^5MgBr
0	9,7	0
0,6	7,2	0,21
1,10	3,72	0,41
1,79	2,28	0,62
2,38	0,19	0,82
2,98	0	1,03

Ce tableau montre bien que la disparition du magnésien est

(7) A. Job et R. Reich, *loc. cit.*

complète après addition d'une molécule de chlorure ferrique à trois molécules du magnésien.

Après réaction, le contenu du ballon était traité par l'acide sulfurique étendu, la solution éthérée décantée, séchée sur chlorure de calcium fondu puis évaporée à sec. Le diphényle obtenu était purifié par recristallisation dans l'alcool à 80°. F : 71°.

Ces expériences reprises à diverses températures, 1°-7°-20°-35° : montrent que le rendement en diphényle, par rapport à la quantité de magnésien employé, varie peu en fonction de la température : il est de 81 0/0 à 1° et de 89 0/0 à la température d'ébullition de l'éther.

Si dans l'expérience précédente on continue l'introduction du perchlorure de fer jusqu'à ce qu'il soit en proportion équimoléculaire avec le magnésien initial le précipité noir de fer métallique se convertit en chlorure ferreux rougeâtre, cette réaction n'est d'ailleurs complète qu'après un contact assez prolongé du chlorure ferrique et du fer métallique, le chlorure ferreux formé étant insoluble dans l'éther, se dépose à la surface des grains de fer et les protège contre l'action du perchlorure de fer.

Avec les quantités de réactifs indiquées précédemment, en opérant avec une vive agitation, 67 0/0 du chlorure ferrique a été réduit en chlorure ferreux en une 1/2 heure, mais la réduction n'est sensiblement complète qu'en 24 heures.

Dans la seconde série d'expériences, le même dispositif expérimental a été employé, mais la solution de bromure de phénylmagnésium était introduite dans le ballon contenant la solution de perchlorure de fer, à l'aide de la burette graduée. La réaction à été suivie, sur des prises d'essais centrifugées en atmosphère d'azote, par dosage du chlorure ferrique dans la liqueur claire.

Dans une expérience, par exemple, pour une quantité initiale de chlorure ferrique de 4,4 g., lorsque la quantité de bromure de phénylmagnésium introduite est de 4,14 g. on trouve, par titrage, un excès de chlorure ferrique n'ayant pas réagi de 0,66 g., au lieu de 0,67i g. calculé pour la réaction II.

Si l'on continue à introduire du magnésien celui-ci réagit sur le chlorure ferreux rougeâtre préparé dans la première partie de l'expérience, et le réduit en fer métallique noir ; vers la fin de cette seconde partie de l'expérience la réaction est assez lente, le fer métallique déposé à la surface du chlorure ferreux protégeant ce dernier contre l'action du magnésien.

Néanmoins, après addition de deux nouvelles molécules de bromure de phénylmagnésium à une molécule de chlorure ferreux préparé dans la première partie de l'expérience, c'est-à-dire au total, après addition de trois molécules de magnésien à une molécule initiale de chlorure ferrique, il ne reste plus dans le ballon à réaction après, deux heures d'agitation, de sel de fer soluble dans l'eau, en quantité appréciable.

L'extraction du diphényle a été effectuée après hydrolyse comme précédemment, les rendements sont sensiblement les mêmes que dans la première série d'expériences.

II. *Action de l'iodure ferreux sur le chlorure de zinc-phényle. Préparation de l'iodure de fer-phényle.*

a) Préparation du zincique mixte phénylé.

La préparation du zincique mixte phénylé a été effectuée suivant la méthode indiquée par M. Biaise (8); par action de l'éthérochlorure de zinc sur le bromure de phénylmagnésium.

Du chlorure de zinc pur desséché est chauffé dans un creuset jusqu'à fusion tranquille puis coulé sur plaque de verre. On le laisse refroidir dans un dessiccateur, puis on l'introduit rapidement dans un flacon taré bouché à l'émeri, et on le pèse. On ajoute alors un poids d'éther anhydre correspondant à deux molécules d'éther pour une molécule de chlorure de zinc et l'on agite de temps à autre. Il se forme une couche inférieure d'éthérate de zinc $ZnCl^2.2(C^2H^5)^2O$ qui envahit peu à peu tout l'éther.

L'éthérochlorure de zinc (1/10 molécule) est ensuite introduit à l'aide d'une ampoule à brome dans un ballon à trois tubulures contenant une solution éthérée de bromure de phénylmagnésinm (1/10 molécule). Le ballon à trois tubulures est muni, comme précédemment, d'un agitateur à joint de mercure, il est également relié à un gazomètre à azote par un système de tubes desséchants, mais il porte, au lieu d'un thermomètre, un réfrigérant ascendant relié au gazomètre à azote, la réaction du chlorure de zinc sur le magnésien est en effet très violente et porte l'éther à l'ébullition. Le zincique phénylé se précipite sous forme d'une poudre blanche. On termine la réaction en chauffant deux à trois heures avec une lampe électrique à filament de carbone.

b) Préparation de la solution éthérée d'iodure ferreux.

On introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant relié à un gazomètre à azote par des tubes desséchants, 200 centimètres cubes d'une solution d'iode dans l'éther anhydre (1/10 molécule) puis un léger excès sur la quantité correspondante de fer réduit dans l'hydrogène (1, 1/10 atome); le ballon est agité sur une machine de Grignard. La couleur brune de l'iode vire peu à peu au noir violacé et l'éther entre en ébullition On continue l'agitation 4 à 5 heures puis on abandonne une nuit.

c) Préparation de l'iodure de fer-phényle.

La solution d'iodure ferreux est siphonée sous pression d'azote dans l'ampoule à brome surmontant le ballon à trois tubulures contenant le zincique, le fer en excès étant lavé par décantation à l'éther anhydre; puis l'iodure ferreux est introduit lentemeut à l'intérieur du ballon, il n'est pas nécessaire de refroidir pendant cette partie de l'opération, le dégagement de chaleur étant faible. Le précipité grenu de zincique disparaît graduellement pour faire place à deux couches liquides : une couche inférieure brun verdâtre riche en éthérohalogénures de magnésium et de zinc, une couche supérieure à peine colorée en jaune vert. On termine la réaction en chauffant 2 heures à l'ébullition de l'éther avec une lampe électrique à lilament de carbone, à ce moment la couche inférieure est brun

(8) Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, t. 9, p. 1.

vert foncé, la couche supérieure brun vert clair. Ces deux couches liquides contiennent de l'iodure de fer-phényle, mais la couche inférieure en semble plus chargée.

Par hydrolyse, il se précipite de l'hydrate ferreux exempt d'hydrate de zinc en quantité appréciable; la solution éthérée distillée donne du benzène Eb : 80°,5.

Résumé.

Les sels halogénés de fer anhydres ne donnent pas d'organométalliques du fer stables par réaction sur le bromure de phénylmagnésium. On ne retrouve après réaction que les produits de décomposition de ces organométalliques : d'une part du diphényle et du fer métallique si l'on a employé trois molécules de magnésien pour une molécule de chlorure ferrique, d'autre part du diphényle et du chlorure ferreux si le magnésien et le chlorure ferrique sont en quantités équimoléculaires, le chlorure ferreux provenant de la réduction de l'excès de chlorure ferrique. Le chlorure ferreux et l'iodure ferreux réagissent sur le bromure de phénylmagnésium avec formation de diphényle et de fer métallique. Par contre l'iodure ferreux donne par réaction sur le chlorure de zinc-phényle un nouvel organométallique du fer : l'*iodure de fer-phényle.*

Ces différents types de réaction sont comparables à ceux déjà observés par A. Job et R. Reich avec les magnésiens et les zinciques éthylés.

(Laboratoire de Chimie de l'Institut
de Biologie Physico-Chimique Edmond de Rothschild.)

N° 82. — Sur la condensation de l'acétone par l'acide sulfurique; par D. TISTCHENKO.

(29.4.1930.)

Nous pourrons bientôt célébrer le centenaire de la découverte du mésitylène, obtenu par Kane (1) en partant de l'acétone et de l'acide sulfurique. Nombre d'investigateurs après lui (2) ont étudié cette réaction, mais leur attention était dirigée principalement sur l'amélioration des rendements en mésitylène et son isolement à l'état de pureté, tandis que les autres produits de la réaction, dont la quantité dépasse de beaucoup celle du mésitylène, n'étaient presque point étudiés. Kane a isolé une petite quantité d'oxyde de mésityle et Orndorff mentionne la formation de petites quantités d'isodu-

(1) Kane, *Erdmauns Journal*, 1838, t. **15**, p. 131.

(2) Fittig, *Ann. Chem.*, t. **141**, p. 129; t. **147**, p. 42. — Varennes, *Bull.* 1883, t. **40**, p. 267. — Küster, Stallberg, *Ann. Chem.*, t. **278**, p. 210. — Orndorff, Joung, *Am. Ch. J.*, t. **15**, p. 257. — Noyes, *Am. Ch. J.*, t. **20**, p. 807.

rène et d'un carbure $C^{15}H^{20}$ dont il n'a pas étudié la constitution.

Une telle négligence des auteurs mentionnés ci-dessus peut être expliquée par deux causes : premièrement l'attention des chimistes du XIXe siècle était attirée vers l'établissement des traits d'union entre la série aliphatique et la série aromatique, et c'est précisément la formation du mésitylène à partir de l'acétone qui nous fournit un bel exemple d'une telle parenté; deuxièmement, toutes les méthodes de condensation de l'acétone par l'acide sulfurique, décrites jusqu'à présent, sont bien sévères envers le mésitylène et encore plus envers les autres produits de la réaction.

L'acide sulfurique concentré et la haute température de la réaction provoquent la formation de résines et de composés sulfurés, ce qui empêche l'investigation.

Dans presque tous les traités de chimie organique on peut trouver l'assertion que le mésitylène est aisément accessible par la condensation de l'acétone. A vrai dire cette aisance laisse bien à désirer. Toutes les méthodes de condensation de l'acétone par l'acide sulfurique peuvent être divisées en deux groupes : 1° Condensation par l'acide sulfurique concentré (Kane, Varennes, Fittig, Orndorff, Noyes); 2° condensation par l'acide sulfurique dilué (Fittig, Küster).

D'après la première méthode on verse, dans l'acétone refroidie, d'un demi-volume (Kane) jusqu'à deux volumes (Varennes) d'acide sulfurique concentré, abandonne le matras 2 à 20 heures, après quoi on chauffe sur un bain de sable ou à feu nu jusqu'à la fin de la distillation ou jusqu'au commencement de la réaction et on effectue la distillation à l'aide de la vapenr. Fittig et Küster condensent l'acétone par l'acide sulfurique dilué par son demi-volume d'eau, laissent reposer pendant 24 heures, chauffent à feu nu aussi longtemps que la distillation progresse sans écumer et la terminent à l'aide de la vapeur.

Dans tous les cas précités on observe un dégagement violent d'anhydride sulfureux, le distillat a une odeur déplaisante des mercaptans, le résidu dans le matras se carbonise et bien souvent ne peut pas en être retiré. La purification du mésitylène brut est bien difficile, les auteurs mentionnent « un fractionnement prolongé et une purification pénible pour le débarrasser des composés sulfurés ». Les rendements en mésitylène laissent à désirer : 10.5 0/0 (Fittig), 13,5 0/0 (Küster), 11 0/0 (Orndorff), 17 0/0 (Noyes), les autres ne l'indiquent point. Les données de Noyes sont difficilement reproductibles, je ne pus obtenir plus de 9 0/0 d'après sa méthode. les données de Küster s'approchent de la vérité.

Toutes les méthodes de condensation de l'acétoue par l'acide sulfurique, jusqu'à présent décrites, ont un commun défaut : le mélange est chauffé à feu nu, l'eau distille du mélange, l'acide sulfurique devient plus concentré. Tout cela mène à l'oxydation des produits de la réaction par l'acide sulfurique (dégagement d'anhydride sulfureux), à la formation des composés sulfurés et des résines.

C'est déjà Fittig (3) qui a démontré que même l'acide sulfurique dilué est capable de condenser l'acétone, mais lui et autres investigateurs n'ont pas pris en considération le danger du chauffage à feu nu. D'après Orndorff (*loc. cit.*) la distillation des produits de la réaction à feu nu commence lorsque la température du mélange atteint 120°, et même plus, simultanément avec un vif dégagement d'anhydride sulfureux.

D'après ces considérations on pourrait attendre que la condensation de l'acétone par l'acide sulfurique dilué sans un chauffage excessif se fera plus régulièrement et permettra d'éclaircir la nature des composés bouillant plus haut que le mésitylène et le mécanisme de la condensation. L'absence des composés sulfurés et de l'anhydride sulfureux parmi les produits de la réaction prouverait la validité de la méthode.

C'est pourquoi j'ai entrepris l'étude de la condensation de l'acétone par l'acide sulfurique dilué *en distillant les produits de la réaction seulement par la vapeur*. Avec la dilution croissante de l'acide sulfurique diminue la quantité des produits indistillables avec la vapeur et une toujours plus grande partie de l'acétone reste inattaquée. Avec des volumes égaux des trois ingrédients on ne reçoit plus de produits indistillables et deux tiers de l'acétone restent inattaqués.

Après quelques essais la relation suivante entre l'eau, l'acide sulfurique et l'acétone fut trouvée la plus lucrative quant au rendement en mésitylène : 1 volume d'acide concentré, 0,58 volume d'eau, 1 volume d'acétone. Si l'on verse l'acide sulfurique préalablement dilué et refroidi dans l'acétone agitée et refroidie par l'eau glacée, on n'observe pas d'échauffement considérable. On abandonne le matras 24 heures à la température ambiante, après quoi on le chauffe 2-3 heures au bain-marie et, finalement, on distille le contenu du matras à l'aide de la vapeur.

Le dégagement d'anhydride sulfureux est insignifiant, le distillat est presque exempt des composés sulfurés.

Les résines sont liquides et, pour une grande partie, volatiles sous pression réduite.

Les produits de la condensation sont presque totalement des carbures d'une formule générale C^3H^4. De petites quantités d'oxyde de mésityle et d'isophorone ont été identifiées. D'autres méthodes de la condensation de l'acétone (bases, acides chlorhydrique) nous fournissent principalement des cétones. D'après Claisen et Jacobsen (4) l'oxyde de mésityle et l'isophorone, traités par l'acide sulfurique, fournissent le mésitylène, l'acétone et autres produits de la réaction. C'est-à-dire, qu'en présence de l'acide sulfurique, la réaction de la formation des cétones à partir de l'acétone est réversible, tandis que celle de la formation des carbures est irréversible. C'est pourquoi, dans notre mode opératoire, sous l'action pro-

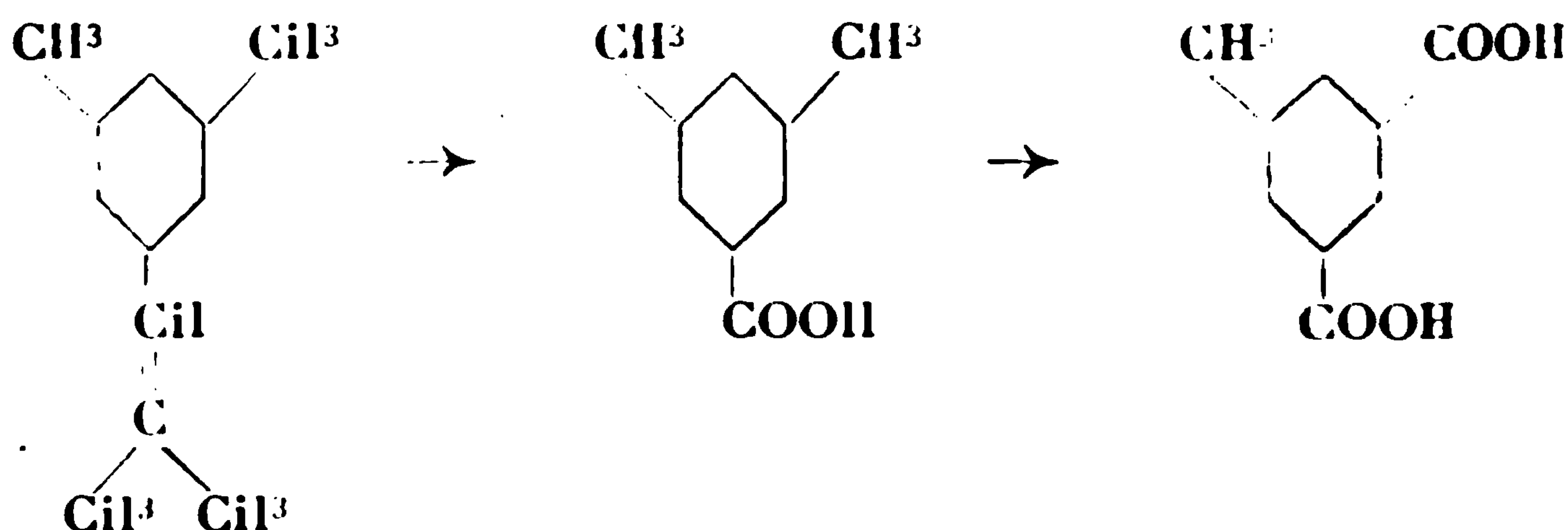
(3) FITTIG, *Ann. Chem.*, t. **147**, p. 42.
(4) CLAISEN, *Ann. Chem.*, t. **180**, p. 18. — JACOBSEN, *D. ch. G.* t. **10** p. 858.

prolongée de l'acide sulfurique étendu, les produits de la réaction s'enrichissent en carbures aux dépens des cétones.

Le rendement en mésitylène est tout à fait satisfaisant 24-27 0/0 et dépasse considérablement ceux mentionnés dans la littérature. Une distillation avec le sodium sous pression réduite avec une bonne colonne suffit pour obtenir le mésitylène à l'état de pureté. En concordance avec les données d'Orndorff on obtient une petite quantité d'isodurène. Une seconde fraction définie distille vers 98-103° (10 mm. de mercure) ou 218-220° à la pression atmosphérique. Elle contient l'isophorone et un carbure $C^{12}H^{16}$.

La dernière fraction définie distille vers 137-142° (10 mm. de mercure) ou 278-282° à la pression atmosphérique. Les fractions, bouillant plus haut (jusqu'à 270° sous pression réduite) sont des liquides de plus en plus visqueux et ne possèdent pas de point d'ébullition définis. La fraction 278-282° contient un carbure $C^{15}H^{22}$ et une petite quantité de composés oxygénés.

Le carbure $C^{12}H^{16}$ possède un poids spécifique $D_{4}^{20} = 0.892$, il décolore la solution de permanganate de potassium, en fournissant l'acide mésitylénique et l'acide uvitique. Sous l'action de la solution de Hübl il consomme l'iode en quantité un peu moindre, qu'il en faudrait pour une double liaison. D'après ces données le carbure $C^{12}H^{16}$ doit avoir la constitution du diméthyl-3.5-isobuténvl-1-benzène et son oxydation peut être représentée par le schéma :



La fraction 278-282° contient un peu de composés oxygénés. possède un poids spécifique $D_{4}^{20} = 0,923$. Elle est colorée en jaune pâle et cette couleur persiste après la distillation avec le sodium.

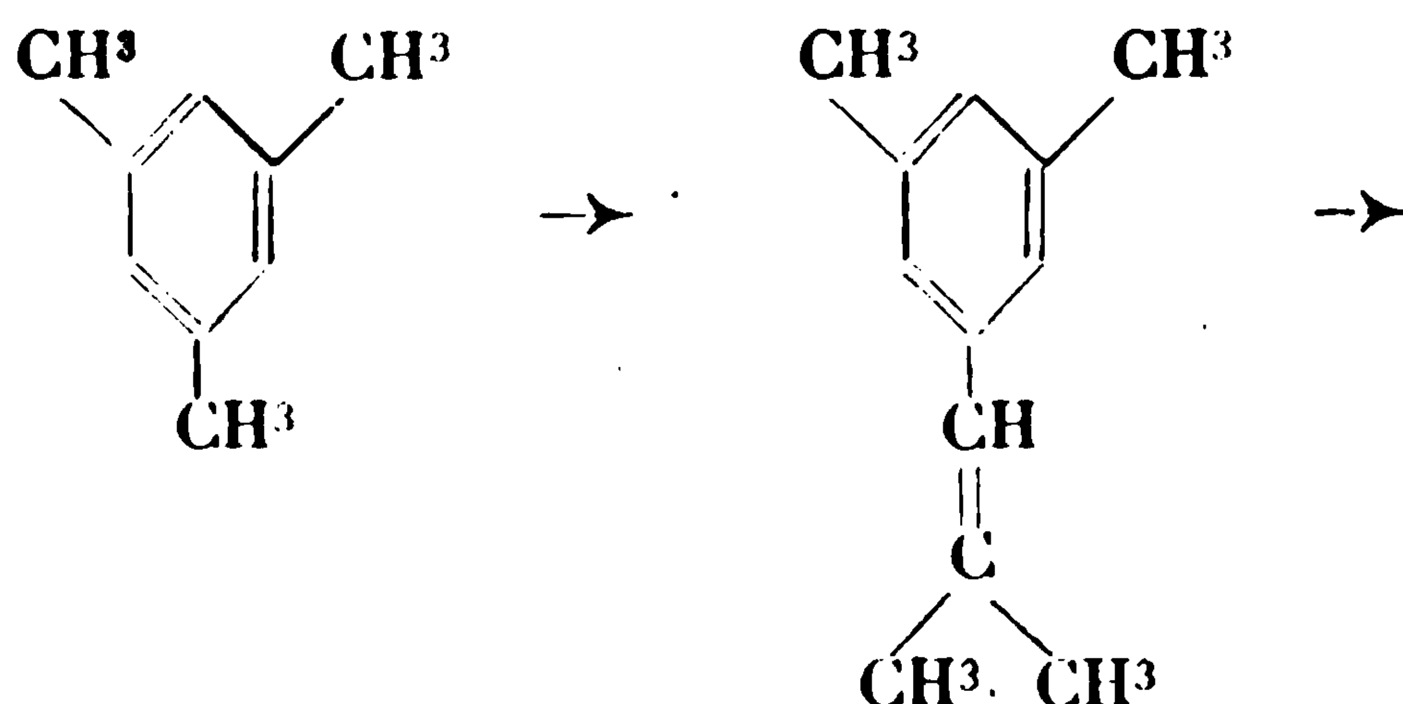
La substance débarrassée des composés oxygénés correspond d'après sa composition et son poids moléculaire au carbure $C^{15}H^{22}$. Par une expérience, à vrai dire assez brutale, on peut se rendre compte qu'il appartient à la série hydronaphtalénique : les vapeurs du carbure en un courant d'hydrogène, chauffées au rouge sombre dans un tube de fer recouvert d'étain, fournissent une grande quantité de naphtalène. Le carbure oxydé par l'acide nitrique dilué dans un tube scellé donne l'acide mellophanique (benzène-tétracarbonique-1.3.4.5).

Par la méthode de Hübl on détermine une double liaison aliphatique, conformément à l'obtention d'un monoxyde sous l'action d'un grand excès d'hydroperoxyde de benzoyle par la méthode de Prilejaieff. C'est pourquoi ce carbure doit avoir dans sa molécule

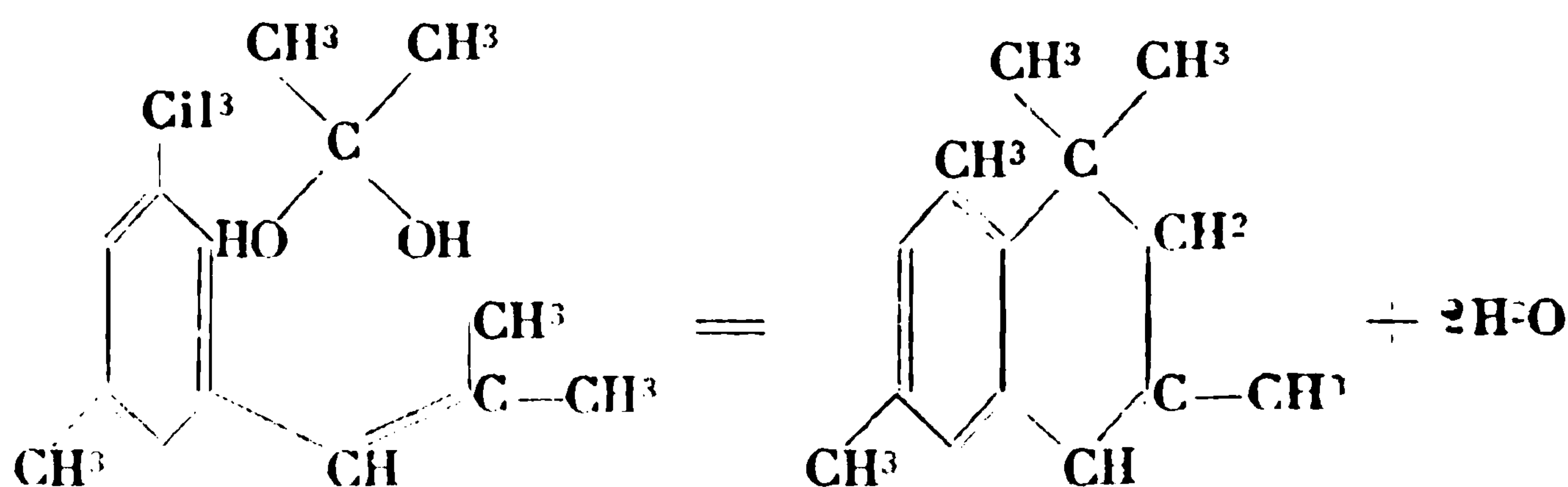
ın noyau benzénique et un noyau hydroaromatique condensé avec e premier et possédant une double liaison aliphatique. Lorsqu'on » chauffe avec le soufre ou le sélénium on obtient un carbure ristallisable $C^{14}H^{16}$ et le mercaptan de méthyle ou le composé élénique correspondant. D'après Ruzicka (5) la déshydrogénation les carbures hydronaphtaléniques avec départ de méthane n'est ›ossible que si dans leur molécule nous avons côte à côte un groupe néthyle quaternaire et un groupe méthylénique. Le carbure $C^{15}H^{20}$:ontient un noyau benzénique, donc dans son noyau hydroaromaique condensé nous avons un groupe *gem*-diméthyle contigu au ;roupement méthylénique.

Le carbure $C^{14}H^{16}$ doit être certainement bicyclique, non tricylique, dans son noyau ci-devant hydroaromatique la présence l'un méthyle est prouvée; le noyau benzénique du carbure $C^{15}H^{20}$ loit avoir 2 chaînes latérales (obtention de l'acide mellophanique). ›i ce sont 2 méthyles, alors dans le nouveau hydroaromatique ıous avons 3 méthyles, si ce sont le méthyle et l'éthyle, alors pour e noyau hydroaromatique il ne reste que le groupement *gem*-liméthyle.

Les considérations suivantes permettent d'attribuer au carbure $C^{15}H^{20}$ la constitution du pentaméthyl-2.4.5.5'.7-dihydronaphtalène t au carbure $C^{14}H^{16}$ celle du tétraméthyl-2.4.5.7-naphtalène : 1° Les arbures naphtaléniques à longues chaînes latérales sont liquides u fondent à des températures relativement basses (Ruzicka, *loc. oc.*); 2° la décomposition du carbure $C^{15}H^{20}$ en présence du chlorure d'aluminium nous fournit l'isodurène avec un bon rendement. 'uisque l'isodurène, dans sa constitution, correspond à l'acide nellophanique que nous avons obtenu par l'oxydation du même arbure, nous pouvons conclure que dans le noyau benzénique du arbure $C^{15}H^{20}$ se trouvent 2 groupes méthyles en position 2-4. ılors, le noyau hydroaromatique du même carbure doit contenir ın groupement méthyle, un groupement *gem*-diméthyle et une ouble liaison. Leur position n'est pas prouvée par l'expérience, ıais la correspondance génétique entre les 3 carbures, — le mésiylène, le diméthylisobuténylbenzène et le pentaméthyldihydroaphtalène, — nous permet d'assigner la position 5.5' au groupeıent *gem*-diméthyle, la position 7 au groupement méthyle et 7-8, la double liaison. Le schéma de cette correspondance est le uivant :



(5) Ruzicka, *Cbl.*, 1922, t. 14, p. 366, 1343.



Les produits de la condensation de l'acétone, bouillant plus haut que le pentaméthyldihydronaphtalène, sont des huiles jaunes de plus en plus visqueuses. Le goudron qui reste après la distillation est brun et cassant, mais plastique. Pour obtenir quelques renseignements sur la constitution de ces produits ils ont été décomposés par chauffage avec le chlorure d'aluminium. Les produits de la décomposition contenaient une grande quantité d'isodurène. Apparemment le squelette moléculaire de ces produits de la condensation ne diffère pas sensiblement de celui du pentaméthyldihydronaphtalène.

L'obtention du diméthylisobuténylbenzène et du pentaméthyldihydronaphtalène laisse à penser que sous l'action de l'acide sulfurique l'acétone se condense elle-même, sans déshydratation préalable: l'addition du méthylacétylène au groupement méthyle dn mésitylène est bien moins probable que la condensation avec l'acétone accompagnée de la formation de l'eau.

Tous les produits de la condensation de l'acétone, outre le mésitylène, sont résinifiés par l'acide sulfurique concentré, plus vite aux températures élevées. C'est pourquoi tous les auteurs précédemment cités ne purent les isoler. La méthode que je propose donne presque intégralement des carbures d'une composition générale C^3H^4. C'est-à-dire que la condensation de l'acétone progresse sans destruction du squelette de la molécule acétonique d'après un schéma comparativement simple. Quelques autres méthodes (oxyde d'alumine et chlorure de zinc sous pression) (6) causent une destruction considérable de l'acétone et mènent à la formation d'un mélange bien complexe de carbures.

Le pentaméthyldihydronaphtalène présente un certain intérêt comme produit synthétique analogue aux sesquiterpènes, dérivés de l'hexahydronaphtalène.

Partie expérimentale.

Vérification des méthodes de Noyes et Küster.

Méthode de Noyes. — A 360 gr. d'acétone refroidie à — 10° sont ajoutés goutte à goutte 600 gr. d'acide sulfurique refroidi, en ayant soin de ne pas laisser élever la température du mélange plus haut que — 5°. Après 12 heures le matras était chauffé à petit feu au

(6) Petroff, *D. ch. G.*, t. 59, p. 2035.

jusqu'au commencement de la réaction et la distillation prolongée à la vapeur. Dégagement d'anhydride sulfureux très violent. Le distillat sent les mercaptans. Le contenu du matras se solidifie en une masse poreuse et cassante. Poids du distillat 47 gr., de la fraction 150-210°, 33 gr. La couche aqueuse du distillat ne contient presque pas d'acétone.

Méthode de Küster. — A 300 cc. d'acétone refroidie est ajouté peu à peu un mélange refroidi de 300 cc. d'acide sulfurique concentré et de 150 cc. d'eau. Après 24 heures le matras était chauffé sur un bain de sable et la distillation effectuée jusqu'au moment où le contenu se mit à mousser. La vapeur fut injectée et la distillation prolongée jusqu'à la fin. Un vif dégagement d'anhydride sulfureux, le distillat sent les mercaptans. Résine noire, solide. Poids du distillat 45 gr., de la fraction 150-210°, 31 gr. La couche aqueuse contient jusqu'à 12 0/0 de l'acétone employée, souillée par des mercaptans. La fraction 150-210° contient environ 80 0/0 de mésitylène, donc les rendements en mésitylène d'après ces méthodes peuvent être évaluées respectivement à 7,2 0/0 et 11,5 0/0.

Condensation de l'acétone en conditions plus ménagées. — Je ne mentionnerai que les expériences les plus caractéristiques. L'acide sulfurique était toujours dilué préalablement avec le volume indiqué d'eau, refroidi et ajouté à l'acétone agitée et refroidie par l'eau courante. Echauffement insignifiant. Distillation seulement à l'aide de la vapeur.

N° 3. 900 cc. d'acétone, 900 cc. H^2SO^4, 500 cc. H^2O. Après 24 h. le matras était chauffé 2 heures sur le B.-M., puis distillé aussi longtemps que pour 100 cc. du distillat il se rassemblait 5 cc. d'huile (de même dans toutes les expériences suivantes) :

Dégagement d'anhydride sulfureux insignifiant.

Acétone récupérée 185 cc., entrée en réaction 715 cc. = 572 gr.

Fraction 150-210°, 116 gr., mésitylène, 93 gr., 23,4 0/0 du rendement théorique. Goudron vert, assez mobile, couche acide orangée.

N° 5. Acétone 900 cc., H^2SO^4 900 cc., H^2O 525 cc. Après 24 h., 2 h. de chauffage sur le B.-M. Acétone récupérée, 270 cc., entrée en réaction 630 cc. = 504 gr. Mésitylène 90 gr., 25,6 0/0 de la théorie.

N° 7. Acétone 900 cc., H^2SO^4 900 cc., H^2O 600 cc. Le matras chauffé 1 h. sur le B.-M. et puis distillé.

Acétone récupérée 360 cc., entrée en réaction 570 cc. = 432 gr. Mésitylène 76 gr., 25 0/0 de la théorie. Acide sulfureux presque imperceptible.

N° 9. *Balance de l'acétone*. — Acétone 900 cc., H^2SO^4 900 cc., H^2O 525 cc. Acétone récupérée 395 cc., entrée en réaction 505 cc. = 404 gr. Obtenu :

Condensat huileux..	127 gr.,	correspond à..	181 gr.	de l'acétone
Goudron............	115 gr ,	— ..	165 gr.	—
			346 gr.	—

404 — 346 = 58 gr. de l'acétone font défaut. Ils peuvent être contenus dans la couche acide orangée.

Distillation de la fraction 150-210°. — 400 gr. étaient distillés à l'aide d'une colonne de 60 cc., remplie de petites boules de porcelaine. Dans le matras étaient placés 10 gr. de sodium. Obtenu 328 gr. de la fraction 58-60° (16 mm. de mercure), 82 0/0 du poids primitif. Poids spécifique du mésitylène $D_{20}^{20} = 0,856$.

Vérification de la pureté du mésitylène. — 50 gr. traités par 150 gr. d'acide sulfurique sur le B.-M. Solution rose sombre. L'acide chlorhydrique concentré en précipite presque quantitativement (96 gr.) l'acide sulfonique cristallin rose pâle.

Fractionnement du distillat et du goudron sous pression réduite. — Le distillat et le goudron (ensemble 230 gr.), mélangés dans la même proportion où ils se forment pendant la condensation de l'acétone, furent lavés à la soude. Pas de phénols et d'acides carboxyliques. Pression 18 mm. :

		gr.
Fraction jusqu'à	90°	85
— —	90-120°	16
— —	(120)-140-190°	66,2
— —	190-230°	28,7
Résidu solide		32,7
		228,2

Deux fractions définies furent obtenues par le fractionnement ultérieur : I — 99-103° (13 mm. de mercure) et II — 137-142° (10 mm. de mercure). La fraction I est d'un jaune pâle, incolore après la distillation avec le sodium. La fraction brute, traitée par l'hydroxylamine, fournit un oxime, fondant à 76° (recristallisé de l'alcool comme l'oxime de l'isophorone (7).

La fraction brute, distillée avec le sodium à la pression atmosphérique, bout vers 218-221°, son poids spécifique $D_4^{20} = 0,892$.

Analyse. — Subst., 0gr,1687; H^2O, 0gr,1454; CO^2, 0gr,5410. — Trouvé : C 0/0, 90,01; H 0/0, 9,87; C^3H^4 demande C 0/0, 90; H 0/0, 10.

Détermination du poids moléculaire. — Subst., 0gr,7910; benzène, 1[illegible],77, $\Delta = 1°,234$. Trouvé : M 161. — Calculé pour $C^{12}H^{16}$: M 160.

La fraction II est une huile jaune pâle, assez mobile, d'un poids spécifique $D_4^{20} = 0,929$.

Analyse. — Subst., 0gr,2141; H^2O, 0gr,2039; CO^2, 0,6956. — Trouvé : C 0/0, 88,64; H 0/0, 10,4. — Oxygène par différence 1 0/0. Distillée avec le sodium, la substance bout vers 278-282° à la pression atmosphérique, huile jaune pâle, $D_4^{20} = 0,924$.

Analyse. — Subst., 0gr,2019; H^2O, 0gr,1881; CO^2, 0gr,[illegible]. — Trouvé : H 0/0, 10,35; C 0/0, 89,8; C^3H^4 demande C 0/0, 90; H 0/0, 10.

Détermination du poids moléculaire. — Subst., 0gr,1377; benzène, [illegible], $\Delta = 0°,190$. — M trouvé : 204. — Calculé pour $C^{[illegible]}H^{[illegible]}O$: [illegible].

Constitution de la fraction I. Détermination du nombre des liaisons multiples d'après Hübl. — I. Substance 0gr,5451. Durée de

(7) Kerp, *Ann. chem.*, t. 290, p. 133.

la réaction 8 heures; hyposulfite 46cc,3 (titre 0,01264), correspondant à 0gr,5903 I^2, c'est-à-dire 74 0/0 de la quantité nécessaire pour une double liaison.

II. Substance 0gr,2422, 24 heures; hyposulfite 24cc,6, 0gr,3104 I^2, 81 0/0 pour une double liaison.

Oxydation de la fraction I. — 10 gr. du carbure ont été agités à froid avec la solution de 6gr,6 de $KMnO^4$ dans 660 cc. d'eau. Décoloration après 20 heures. 5 gr. du carbure ont été récupérés. La solution fut évaporée sur le B.-M., décomposée par HCl, séchée dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique; le résidu sec épuisé par l'alcool et cristallisé de l'alcool aqueux. Deux acides furent isolés. L'acide moins soluble (I) cristallise en lamelles nacrées et fond vers 166-167°, l'acide plus soluble (II) se sépare des solutions concentrées en poudre blanche, cristalline, sublime dans un capillaire ouvert vers 280-290° et fond dans un capillaire scellé vers 292-293°.

Détermination de l'équivalent des acides. — I. Substance 0gr,1516, NaOH (titre 0,008901) 4cc,50, équivalent trouvé 151.

II. Substance 0gr,1680, NaOH 8cc,45, équivalent trouvé 89,2.

D'après les températures de fusion, la forme cristalline et la grandeur de l'équivalent, l'acide I peut être défini comme acide mésitylénique et l'acide II comme acide uvitique (T de fusion 166° et 293°, équivalents 150 et 90) (8).

Constitution de la fraction II. I. Pyrogénation. — 10 gr. du carbure dans un courant d'hydrogène furent dirigés à travers un tube en fer recouvert d'étain d'après F. Fischer et chauffé au rouge sombre. Matière condensée : goudron semi-liquide. Il commence à distiller vers 210°, la fraction 210-230° se solidifie dans le récipient. Après deux cristallisations dans l'alcool on en a isolé 3 gr. de naphtalène, bouillant vers 218° et fondant à 80°.

II. — 50 gr. du carbure furent chauffés vers 260° avec 6 gr. de chlorure d'aluminium anhydre. La température des vapeurs ne dépassa pas 228°. Poids du distillat 28°, dont la fraction principale bout vers 190-205°, $D^{18}_{0} = 0,874$. Cette fraction, traitée à froid par un excès de solution aqueuse de brome, fournit un produit de bromuration semi-solide. Ce dernier, pressé sur une plaque poreuse et recristallisé dans un mélange d'alcool et de benzène fournit le dibromure de l'isodurène (longues aig. blanches, point de fusion 198°, p. de f. en mélange avec le dibromure de l'isodurène synthétique (F. 198° : 197-198°).

Analyse — Subst., 0gr,1992; AgBr, 0gr,2573. — Trouvé : Br 0/0, 54,7. — Calculé pour $C^{10}H^{12}Br^2$: 54,8 0/0.

III. — L'oxydation du carbure $C^{15}H^{20}$ jusqu'à des produits identifiables présenta de grandes difficultés. Seule l'oxydation du carbure par l'acide nitrique dilué en tube scellé fut couronnée de succès : 1 gr. du carbure, 3 cc. HNO^3 (1,52), 2 cc. H^2O, chauffage vers 155-165° 8 heures. Après quoi le tube fut ouvert, 2 cc. HNO^3 et 1 cc. H^2O ajoutés, le tube scellé de nouveau; chauffage vers 175-

(8) Fittig, *Ann. chem.*, t. 141, p. 144; t. 147, p. 295.

185° 12 heures. Du contenu du tube refroidi se séparent des cristaux jaunâtres. Ce contenu fut évaporé sur le B.-M., les restes de l'acide nitrique chassés par chauffage prolongé vers 160°. Le résidu sec est en croûtes jaunâtres, aisément solubles dans l'eau. La solution ne donne pas à froid de précipité avec $BaCl^2$ et Ca(CH³COO)², mais aussitôt un précipité volumineux avec Ba(OH)². Ce précipité recristallise pendant le chauffage sur le B.-M. La solution bouillante des produits de l'oxydation est instantanément précipitée par l'acétate de calcium. Ces réactions de précipitation sont caractéristiques pour l'acide mellophanique. Les deux précipités, lavés à l'acide acétique faible et bouillant, furent desséchés vers 150° et analysés.

Sel de Ca. — Subst., 0gr,3392; $CaSO^4$, 0gr,2824. — Trouvé : Ca 0/0, 24,48 — Calculé pour $Ca^2C^{10}H^2O^8$: 24,28 0/0.

Sel de Ba.— Subst., 0gr,1696; $BaSO^4$, 0gr,1924; Trouvé : Ba 0/0, 51,83. — Calculé pour $Ba^2C^{10}H^2O^8$: 52,29 0/0.

Il ne fut pas possible d'isoler l'acide mellophanique des produits de l'oxydation par cristallisation : les cristaux restaient toujours colorés en jaune pâle, se ramollissaient vers 212° et fondaient vers 232°. L'acide pur fut isolé à l'aide de son sel calciqne, qui fut décomposé par l'acide oxalique. L'excès d'acide oxalique fut chassé par le chauffage vers 180°, le résidu sec repris par l'eau en quantité justement nécessaire pour la dissolution à froid et la solution traitée par l'acide chlorhydrique gazeux qui précipita l'acide mellophanique à l'état de pureté (petits cristaux prismatiques blancs, se ramollissant vers 225° et fondant vers 239°).

IV. *Préparation de l'oxyde du pentaméthyldihydronaphtalène.* — L'hydroperoxyde de benzoyle fut préparé à partir de 40 gr. du peroxyde par la méthode de J. Lévy (9) et contenait 1gr,90 d'oxygène actif. Sa solution chloroformique refroidie fut ajoutée à 22 gr. (il faudrait 24 gr. pour l'obtention du monoxyde) du carbure refroidi et abandonné à la température ambiante. Après 12 heures 3 cc. de la solution demandaient 2cc,i d'hyposulfite, au lien des 23cc,3 primitifs et 1cc,7 après 18 heures. La distillation fournit 20 gr. de la fraction 167-173° (20 mm. de mercure), huile jaune, un peu visqueuse.

Analyse. — Subst., 0gr,3036; CO^2, 0gr,9854; H^2O, 0gr,2732. — Trouvé C 0/0, 83,70 ; H 0/0, 10,00. — Calculé pour $C^{15}H^{20}O$: C 0/0, 83,78 ; H 0/0, 9,21.

En traitant le carbure par la quantité double d'oxygène actif on ne put obtenir que le monoxyde déjà décrit.

V. *Détermination du nombre des liaisons multiples par la méthode de Hübl.* — Substance 0gr,2574, 8 heures. Hyposulfite (titre voyez ci-dessus) 22cc,0, consommation de l'iode 82,3 0/0 de celle calculée pour une double liaison. Substance 0gr,5051, 16 heures. Hyposulfite 46cc,3, iode 87 0/0.

VI. *Déshydrogénation du carbure $C^{15}H^{20}$.* — Le chauffage du carbure avec le soufre ne donne presque pas de sulfure d'hydro-

(9) Ce *Bull.*, 1925, t. 38, p. 1597.

gène, mais le mercaptan de méthyle (gaz d'une odeur caractéristique, n'est point absorbé par la soude diluée, absorbé par la soude concentrée, est chassé de cette solution par le chauffage, donne un précipité blanc avec le sublimé et un précipité jaune avec le nitrate d'argent (10). 30 gr. du carbure furent chauffés vers 260-300° avec 6 gr. de soufre selon l'équation : $C^{15}H^{20} + S = CH^3SH + C^{14}H^{16}$. Forte résinification. Le produit de la réaction donne 6 gr. de distillat (pression réduite), se solidifiant dans le mélange réfrigérant. Le distiliat pressé et deux fois cristallisé dans l'alcool fournit un carbure $C^{14}H^{16}$ cristallisant en lamelles nacrées et fondant vers 84-85°.

Analyse. — Subst., 0^gr,2318; H^2O, 0^gr,1861 ; CO^2, 0^gr,7760 — Trouvé : C 0/0, 91,28; H 0/0, 8,90. — Calculé pour $C^{14}H^{16}$: C 0/0, 91,30; H 0/0, 8,70.

VII. *Préparation du picrate.* — 0^gr,5 du carbure $C^{14}H^{16}$ en 20 gr. d'alcool sont mélangés avec une solution bouillante d'un gramme d'acide picrique en 10 gr. d'alcool. Le mélange rougit aussitôt et le picrate cristallise en belles aig. rouge brique sombre. Ce picrate recristallisé de l'alcool fond vers 151-152° et est bien stable.

Analyse. — Subst., 0^gr,6240; picrate d'ammonium, 0^gr,3794; M du carbure trouvé : 176. — Calculé : 184.

Essais de la détermination de la constitution des huiles visqueuses et du goudron. — 30 gr. de l'une et de l'autre substances furent chauffés avec 5 gr. d'$AlCl^3$. Recueilli du distillat : 15 gr. et 9 gr. respectivement, dont la partie principale distillait vers 185-205° (7 gr. et 4 gr. respectivement). En les traitant par l'eau bromée en excès j'ai obtenu le dibromure de l'isodurène (p. f. 198°, mélangé au bromure synthétique 197-198°).

Isolation et identification de l'oxyde de mésityle. — 2 kilogrammes du condensat brut fractionnés avec une colonne fournirent 32 gr. d'une fraction 128-132°, possédant toutes les propriétés de l'oxyde du mésityle (odeur, composition centésimale, poids spécifique).

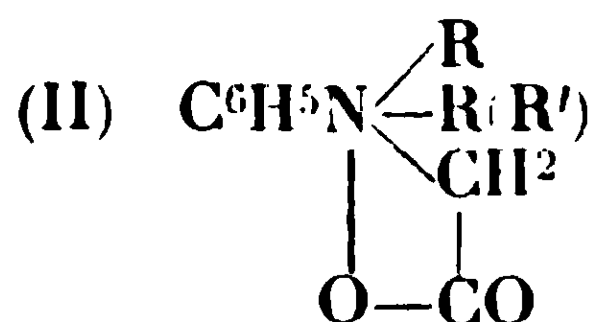
(Leningrad, Université, Faculté de Chimie.)

N° 83. — Observations relatives aux iodures d'ammonium quaternaires dérivés de l'éther iodacétique; par MM. P. FREUNDLER, L. PIAUX et Mlle M. PILAUD.

(25.7.1930.)

Dans une note parue récemment (1), M. Piaux a décrit la préparation et la transformation en bétaïnes (II) de quelques iodures quaternaires du type (I) :

(I) 

(II) 

(10) KLASON. *D. ch. G.*, t. **20**, p. 3410.
(1) PIAUX, *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 645,

Cette étude a été entreprise il y a deux ans, avec divers objectifs, dont l'un était de reproduire un complexe iodé analogue à celui des cellules de *Laminaria flexicaulis* (2) et d'étudier les transformations que subit ce complexe sous l'influence de la lumière naturelle.

Au cours de ces recherches, quelques observations complémentaires ont été faites, qui ont trait, d'une part, à l'action de l'oxyde d'argent sur les iodures quaternaires, d'autre part à des phénomènes rythmiques qui se manifestent lors de la préparation de l'un de ces iodures (3).

Ces observations constituent à notre avis des arguments sérieux à l'appui de la conception, formulée à diverses reprises, qui nous a guidés daus toutes nos recherches : à savoir que les phases de l'évolution biologique de certains organismes sont corrélatives de l'évolution chimique et structurale de complexes définis, concentrés spécifiquement dans ces organismes. C'est pourquoi nous allons décrire nos expériences avec les détails nécessaires pour en permettre la vérification.

I. *Action de l'oxyde d'argent sur les iodures d'ammonium quaternaires.*

Cette réaction, utilisée depuis longtemps (4) pour transformer les chlorures, les bromures et iodures d'ammonium quaternaires en hydrates, a permis à Willstaetter (5) de réaliser quantitativement la préparation des bétaïnes à partir des iodures du type (I). Il suffit pour cela d'agiter à froid quelques minutes la solution aqueuse de l'iodure avec un excès d'oxyde d'argent précipité et lavé par décantation. La quantité d'oxyde d'argent mise en jeu est déduite du poids de nitrate d'argent qu'on précipite par la potasse.

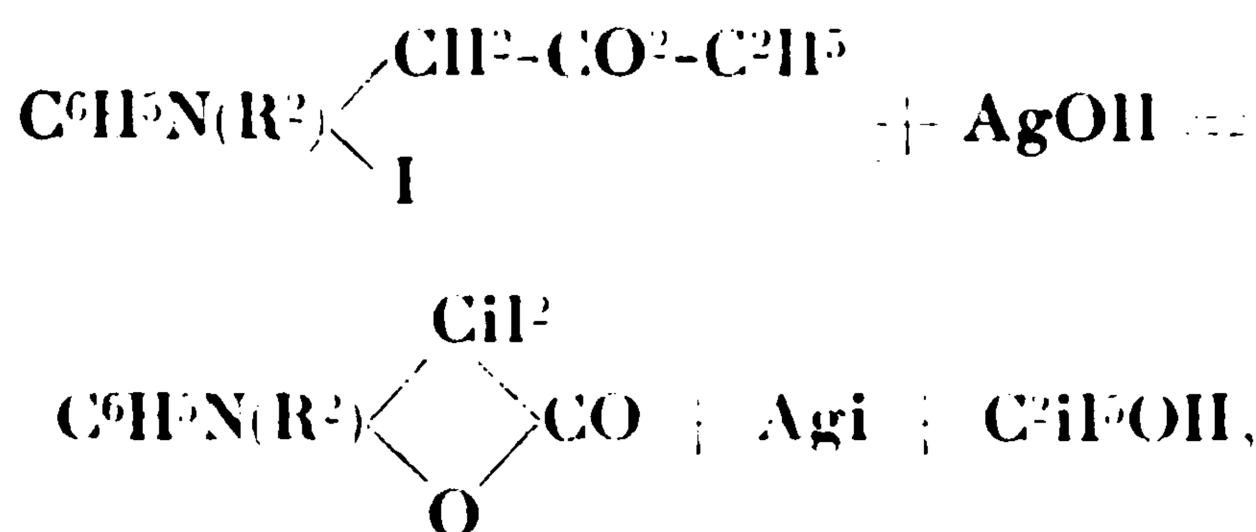
Conformément aux indications de Willstaetter et Kahn (*loc. cit.*), si l'on emploie des proportions moléculaires de réactifs, telles que celles qui correspondent à l'équation :

(2) P. Freundler, Mlles Laurent, Lelièvre et Ménager. *Notes et mémoires de l'Office scientifique et technique des Pêches maritimes*, 1925, n° 41, p. 45, etc. Nous avons déduit d'observations relatives à la décomposition des résidus cellulosiques (azotés à 300°), la présence d'une bétaïne dans ce complexe. D'autre part, l'existence d'une forme spéciale d'iode dissimulé a été établie analytiquement d'une façon incontestable. Enfin, l'emploi de toile d'argent, au cours des combustions de tissus contenant cet iode dissimulé sous une forme stable, a provoqué l'apparition de phénomènes particuliers (production d'étain volatil (Voir aussi : *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1466 ; *Introduction à l'étude des complexes biologiques*, Belin, éditeur, 1928, p. 193.

(3) A ces observations qui font l'objet des présents mémoires, nous ajouterons le fait que les bétaïnes forment des gels avec l'iodure de potassium et les acides tartrique et citrique, et qu'elles possèdent une fluorescence rémanente.

(4) Lauth, *Bull. Soc. chim.* (3), 1893, t. **9**, p. 969.

(5) R. Willstaetter et Kahn. *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 401.



une partie seulement de l'iodure est décomposée ; pour réaliser la transformation totale, une quantité double d'oxyde d'argent est nécessaire (6).

On s'en rend compte facilement en ajoutant un peu de nitrate d'argent à la liqueur filtrée. Pratiquement, on introduit l'oxyde jusqu'à ce que le précipité homogène, gris clair, qui se forme instantanément, présente des traînées noirâtres qui ne disparaissent pas après quelques minutes d'agitation.

Les choses se passent en somme comme s'il se formait une sorte d'*oxy-iodure* AgI.AgOH, stable à froid en présence d'eau et à l'abri de la lumière.

Quelques essais qualitatifs révèlent en effet des propriétés assez différentes de celle de l'iodure d'argent ordinaire, mais l'altérabilité du produit essoré rend son étude très difficile.

Cette réaction anormale a été observée d'une façon constante, non seulement avec les iodures du type (I) (R,R' = CH^3 ou C^2H^5), mais aussi avec l'iodure de phényldiméthylammonium $C^6H^5N(CH^3)^2(C^2H^5)I$.

II. *Formation du pourpre stannoso-argentique par action de la lumière sur les solutions aqueuses de bétaïnes provenant de l'action de l'oxyde d'argent sur les iodures du type* (I).

Les solutions aqueuses de bétaïnes résultant du traitement des iodures du type (I) par l'oxyde d'argent en léger excès sont toujours limpides et rigoureusement incolores. Elles se conservent telles quelles sans altération pendant plusieurs jours pourvu qu'on les maintienne à l'abri de la lumière, tout au moins de la lumière naturelle.

Si, au contraire, ces solutions sont exposées au jour, et surtout au soleil, elles prennent rapidement une teinte rosée puis brunâtre, et il se forme peu à peu un précipité brun très riche en argent, qu'on peut aisément filtrer (7). Ce phénomène est analogue à celui que nous avons observé avec les toiles d'argent ayant servi à la combustion des tissus d'algues qui fournissent de l'étain vola-

(6) Par contre, l'iode d'une molécule d'iodure est précipité quantitativement par une molécule de nitrate d'argent.

(7) Le phénomène s'est produit avec tous les iodures du type I que nous avons préparés (diméthylé, méthyléthylé, diéthylé) ; il est plus intense avec l'iodure diméthylé préparé par combinaison de CH^3I avec l'éther phénylméthylamino-acétique.

til (8); il rappelle également la réaction du pourpre de Ditte donnée par le nitrate stanneux avec le nitrate d'argent, réaction qui permet de déceler des traces d'étain stanneux (9).

En fait, l'étude spectrographique du précipité nous a fourni d'une façon constante les raies caractéristiques de l'étain. En particulier, nous avons observé les raies :

3262.5 — 3175.2 — 3034.2 — 2863.5 — 2840.2 — 2706.6

Ces déterminations, faites d'abord par M[lle] Pilaud avec un Féry petit modèle, ont été répétées par M. Lassègue avec un grand Féry, puis par M. Dureuil avec un spectrographe quartz. L'examen spectrographique corrélatif de l'oxyde d'argent utilisé dans ces réactions a fourni un résultat négatif quant à la présence de l'étain. Toutefois certaines précautions doivent être prises si l'on veut obtenir des résultats nets :

Emploi d'électrodes exemptes d'étain (graphite Acheson ou magnésium Dureuil); maintien de l'arc pendant 15 à 20 secondes, (80 volts, 5-6 ampères), plus facile à réaliser avec les électrodes en graphite ; observation rigoureuse de l'ordre de succession des spectres (oxyde d'argent-pourpre-étain témoin).

Plusieurs essais comparatifs ont été faits avec les iodures d'ammonium (phényldiméthylammonium par ex.); en aucun cas nous n'avons observé l'apparition du pourpre, bien que ces iodures aient été préparés avec les mêmes échantillons de réactifs (méthyl- et diméthylaniline, iodures de méthyle et d'éthyle, iodacétate d'éthyle) que ceux qui ont servi à obtenir les iodures du type (I). Cette différence est corrélative du fait que les solutions d'hydrates provenant de ces derniers iodures sont dépourvues de la propriété qu'ont les bétaïnes de maintenir en solution de l'argent colloïdal.

Nous ne voulons tirer ici aucune conclusion en ce qui concerne l'origine du pourpre stannoso-argentique. On peut en effet supposer qu'il s'agit simplement d'un phénomène de concentration réalisé par les composés bétaïniques exclusivement, et que la dilution de l'étain dans les réactifs est telle que les raies ultimes ne puissent apparaître dans les spectrogrammes des témoins.

Toutefois nous rappellerons que la réaction du pourpre est spécifique de l'étain stanneux, et qu'elle se produit spontanément en l'absence de toute lumière, tandis que nos solutions de bétaïne sont stables à l'obscurité et même à la lumière diffuse.

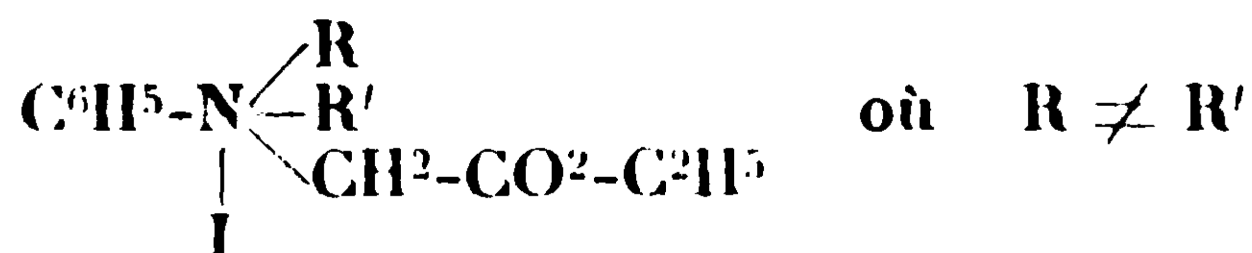
Il en résulte que cet étain stanneux ne préexiste pas dans le produit de la réaction, que son apparition constitue un phénomène photochimique, et qu'elle est accompagnée d'une réduction de l'oxyde d'argent dissous en argent métallique ; il semble difficile, d'autre part, de considérer l'étain stanneux du pourpre comme résultant de la réduction par la lumière d'étain stannique préexistant dans les réactifs.

(8) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1477.
(9) *C. R.*, t. **94**, p. 1114.

Phénomènes rythmiques corrélatifs de la combinaison de la méthyléthylaniline avec l'éther iodacétique; par **M. P. FREUNDLER** et **Mlle PILAUD.**

(25.7.1930.)

La préparation des iodures quaternaires du type :



par combinaison d'une amine tertiaire aromatique mixte avec l'iodacétate d'éthyle, a été étudiée successivement par Wedekind (10), Willstaetter et Kahn (11) et Piaux (12); ce dernier a employé, outre la diméthylaniline, la méthyléthyl-, la diéthyl- et la méthylisobutylaniline.

Toutes ces réactions présentent des caractères généraux qui ont été décrits (Piaux, *loc. cit.*) et que nous rappellerons brièvement. En outre, avec la méthyléthylaniline, il se produit des oscillations rythmiques particulières qui nous ont amenés à étudier plus complètement ce dernier cas.

Mode opératoire et caractères généraux de la réaction.

La combinaison de l'amine avec l'éther iodacétique est opérée à froid, par simple mélange des quantités équimoléculaires des réactifs purs (13) dans des tubes cylindriques de verre ou de quartz, gradués et bouchés, à la lumière du jour et à l'obscurité.

Dans le cas de la diméthylaniline, la combinaison ne présente rien d'anormal. L'iodure se sépare rapidement à l'état cristallisé et avec un rendement parfois quantitatif.

Dans tous les autres cas, le mélange initial reste homogène et limpide pendant un certaiu temps, puis il apparaît dans toute la masse un trouble qui se résout en fines gouttelettes douées de mouvements ascendants et descendants; celles-ci finissent par s'accumuler dans le fond du tube sous la forme d'un sirop assez coloré; ce dernier acquiert dans certains cas la consistance d'un *gel*. Il y a donc une *période d'amorçage* dont la durée varie d'une amine à l'autre. Sirop et liquide surnageant sont constamment séparés par une surface nette dont on peut suivre l'ascension.

Le volume du sirop s'accroît d'abord rapidement, toujours avec formation préalable de gouttelettes, puis de plus en plus lentement, et au bout d'un temps qui varie aussi avec l'amine, il reste

(10) *Ann. Chem.*, 1901, t. **318**, p. 109.
(11) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 401.
(12) *C. R.*, 1930, t. **190**, p. 645.
(13) Lorsqu'on opère au seiu de solvants (acétate d'éthyle), la réaction est ralentie et se manifeste d'une façon assez différente qui sera décrite plus tard.

stationnaire. M. Piaux a montré, dans le cas de la diéthylaniline, qu'à ce moment, le sirop contient, outre l'iodure quaternaire un excès d'iodacétate (20 0/0 environ), tandis que le liquide fluide surnageant est constitué par de l'amine tertiaire à peu près pure. Il a signalé à ce propos l'état de sursaturation du liquide supérieur, non détruit par les gouttelettes en mouvement, et qui ne se comprend que si celles-ci sont entourées d'une couche d'éther iodacétique.

Quoi qu'il en soit, l'iodure quaternaire manifeste vis-à-vis de ce dernier des *affinités supplémentaires* qui provoquent la formation d'une *association* assez stable, et la *limitation* de la combinaison. Cette limitation n'est donc pas due à une dissociation inverse de la réaction génératrice, dissociation qui ne se produit que sous l'influence d'une température assez élevée.

Dans le cas de la diéthylaniline, il suffit de traiter le sirop par de l'éther acétique pour en provoquer le dédoublement, l'iodacétate en excès passant en solution, et l'iodure diéthylé, presque insoluble, cristallisant immédiatement.

Cas de la méthyléthylaniline.

A part le phénomène rythmique qui sera décrit plus loin, la réaction se passe comme il vient d'être dit. Nous en avons précisé un certain nombre de caractères.

La *durée d'amorçage* précédant l'apparition du trouble est très constante et égale à 2 h. 20 ($\pm$ 5 minutes) ; pourvu qu'on opère sur des quantités équimoléculaires, elle ne dépend ni de la masse, ni de l'heure de mise en route, ni de la lumière, ni de l'obscurité.

La *limite* est atteinte pratiquement après quatre jours.

La *vitesse de combinaison*, assez grande pendant les 12 premières heures, diminue ensuite rapidement et devient très faible au cours des trois derniers jours. Le tableau ci-dessous indique à différentes périodes la progression du volume du sirop, qui a été déterminée en opérant sur 50 cc. de mélange contenu dans des cylindres gradués tels que ceux qu'on emploie pour le dosage de l'azote.

Au fur et à mesure que la réaction se produit, on observe une *contraction* du volume total qui dépasse finalement 6 0/0 du volume initial.

Des mesures approximatives de *viscosité* ont été faites en comptant le nombre de gouttes s'écoulant en un temps donné, aux diverses phases de la réaction ; à cet effet, le mélange a été introduit dans un entonnoir à décantation, et la vitesse d'écoulement a été mesurée au bout de 24 heures. Les chiffres donnés dans le tableau II ne comportent qu'une précision relative, mais ils montrent que la viscosité augmente progressivement à mesure que le sirop se forme, du moins pendant la première journée.

Enfin, nous avons constaté que la combinaison de la méthyléthylaniline avec l'éther iodacétique est *thermiquement* à peu près indifférente ; les variations d'un thermomètre au 1/50° plongé dans la masse en pleine réaction, ne diffèrent pas de plus de quelques

TABLEAU I.

Volume initial du mélange : 50 cc.	Volume total du sirop en cc.	Accroissements en 10 minutes en cc.	Temps compté à partir du trouble
	1		10 minutes
	2	1	20 —
	4,4	2,4	30 —
	6,9	2,5	40 —
	8,7	1,8	50 —
	10,6	1,9	1 heure
	12,4	1,8	1h 10
	13,6	1,2	1 20
	14,8	1,2	1 30
	15,7	0,9	1 40
	16,6	0,9	1 50
	17,5	0,9	2 heures
Réduction du volume initial		**Accroissements en 1 heure**	
48cc,7	22	4,5	3 heures
	24,9	2,9	4 —
	27,1	2,2	5 —
	28,3	1,7	6 —
48 cc.	30	1,2	7 —
47cc,7	35	5 (5 h.)	12 heures
	38	3 (12 h.)	24 —
47cc,05	39,85	1,85 (24 h.)	48 —

dixièmes de celles d'un thermomètre témoin placé au voisinage immédiat.

Phénomène rythmique.

Contrairement à ce qui a lieu, jusqu'à présent, avec les autres amines, le sirop accumulé n'a pas un aspect homogène.

La figure suivante représente l'aspect d'un tube à azote après le 4e jour (volume initial 50 cc.).

La majeure partie du produit (30 cc. environ), qui s'est rassemblée pendant les premières heures à partir de l'amorçage est assez fortement colorée en brun, puis la coloration s'atténue progressivement et devient jaune très clair (8 cc. environ) ; au-dessus, et séparée assez nettement de la précédente, on observe une nouvelle zone colorée (1 cc.), suivie sans transition nette d'une zone jaune clair (1 cc.), puis un anneau coloré plus étroit (1/2 cc.) suivi encore

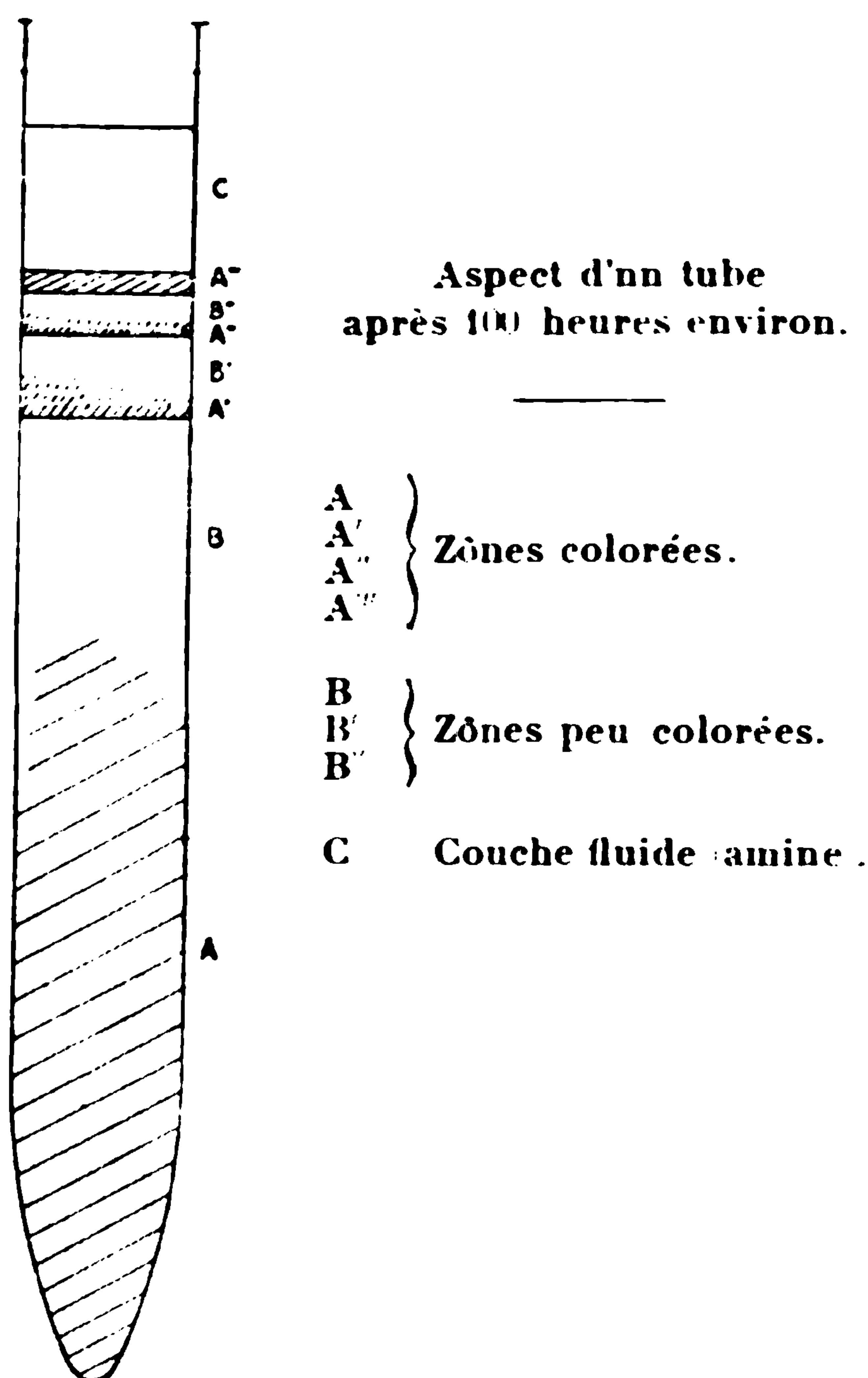


Fig. 1.

d'un anneau peu coloré, et enfin un 4e anneau coloré à peine plus étroit, qui constitue en général la zone de séparation d'avec l'excès d'amine qui surnage le sirop (6 cc.).

Les surfaces de départ des zones colorées sont seules très nettes. Elles apparaissent assez exactement à des intervalles de 24 heures à partir de la mise en route. Le phénomène est donc caractérisé par une *période* très constante qui se manifeste jusqu'à épuisement à peu près complet de la couche supérieure fluide en éther iodacétique.

Cette stratification périodique est indépendante de l'heure de mise en route (7 h. 45, 9 h. 20, 14 h., 19 h. 45, etc.). Elle l'est aussi, à quelques détails près, de la lumière et de l'obscurité et du diamètre et de la matière du tube (verre ou quartz); toutefois le phénomène paraît stabilisé et intensifié lorsqu'on entoure le tube d'une gaine d'argent. Enfin, aucune modification ne se produit lorsque l'on met en communication la zone stratifiée supérieure avec la partie inférieure du sirop au moyen d'un conducteur en platine soudé.

La stabilité des strates est assez grande; néanmoins une diffu-

sion se produit peu à peu, qui rend les surfaces de séparation moins nettes, surtout à la lumière, mais cette diffusion n'a lieu que très lentement (1 à 2 mois).

Relation de la stratification avec la composition chimique.

La formation périodique des zones colorées ne correspond certainement pas à des modifications profondes de composition chimique, étant données les conditions dans lesquelles la réaction a lieu.

L'hypothèse que la coloration brune est due à une libération photochimique d'iode est à écarter, car les zones colorées se forment aussi bien, sinon mieux, à l'obscurité qu'à la lumière, la nuit que le jour.

Le fait que le sirop est constitué par une association d'iodure quaternaire incolore et d'iodacétate d'éthyle toujours brun, nous a fait penser qu'il pourrait y avoir une différence dans les proportions d'éther iodacétique associé.

Bien que les essais faits pour le démontrer ne soient pas aussi décisifs que nous l'espérions, nous avons cependant réussi à établir analytiquement que la teneur moyenne de la couche colorée du début est nettement supérieure à celle de la région médiane, et celle de cette dernière, légèrement supérieure à celle de la zone de transition.

La méthode employée est basée sur les faits suivants :

L'iode des iodures quaternaires précipite immédiatement et complètement à froid par le nitrate d'argent en solution dans l'alcool à 80 0/0 ; l'iode de l'iodacétate n'est précipité dans les mêmes conditions qu'avec une extrême lenteur. On peut donc doser par ce moyen, avec une précision assez grande (1 0/0 environ) la teneur en iodure des diverses couches du sirop. Il suffit pour cela d'opérer dans un entonnoir à décantation et de prélever de temps à autre une quantité déterminée de produit; l'écoulement est assez lent pour qu'il n'y ait pas de diffusion pendant l'opération.

La fin du titrage est décelée au moyen du chromate de potasse qui est suffisamment soluble dans l'alcool dilué; d'ailleurs le laquage du chromate d'argent sur le précipité facilite beaucoup l'observation des virages qui sont tout à fait comparables.

Voici les chiffres que nous avons obtenus, et qui donnent le pourcentage en éther iodacétique; les viscosités relatives sont indiquées parallèlement :

TABLEAU II.

	1er tiers de la 1re zône colorée	Milieu de la 1re zône colorée	Fin de la 1re zône colorée
*Pourcentage d'éther iodacétique en excès......... *	25 0/0	21 0/0	19,5 0/0
Nombre de gouttes s'écoulant en 20 minutes...........	40	5	3

Ces chiffres révèlent donc bien une variation de la teneur en iodacétate en excès, maximum au début de la réaction ; ce maximum correspond aussi à la période de plus grande vitesse. Le peu d'épaisseur des zones colorées suivantes ne permet malheureusement pas de vérifier la périodicité de ce maximum.

D'autre part, l'existence certaine de modifications isomériques ou polymorphiques de l'iodure quaternaire ne rend pas invraisemblable l'idée que cette variation de l'affinité de l'iodure pour l'éther iodacétique soit en relation avec la production alternée de ces modifications.

Conclusions.

Quelle que soit la nature même des stratifications, le phénomène est caractérisé par la réapparition assez brusque, toutes les 24 heures environ, de la zone colorée, tandis que la transition entre celle-ci et la couche jaune clair immédiatement supérieure est progressive. Il reste bien entendu que le départ de la stratification a toujours lieu, sous la forme de gouttelettes, dans la partie fluide supérieure.

Les choses se passent donc en gros, comme si lors du mélange des réactifs, l'amorçage de la réaction provoquait une sorte d'onde de période très longue, qui, repassant toutes les 24 heures par la même phase, déterminerait la reproduction périodique des manifestations provoquées par l'ébranlement initial.

Les phénomènes rythmiques persistants sont aujourd'hui nombreux en biologie. Parmi les plus typiques on peut citer :

Les mouvements ascensionnels des *Convoluta* (14) qui persistent en aquarium, pendant quelques jours, aux heures où, à la basse mer, ces vers sortent spontanément du sable, par conséquent alors que les variations hydrostatiques qui déterminent le rythme ont cessé ;

Le synchronisme d'ouverture des corolles de *Chlora perfoliata* (15), indépendant de la lumière et de la température, qui persiste pendant 4 jours après l'épanouissement du bouton, à l'obscurité complète, c'est-à-dire dans des conditions où l'insolation brusque, qui se produit au lever du soleil et qui paraît aussi fixer le rythme, cesse d'agir.

Dans l'un et l'autre cas, les phénomènes de retour à l'état initial se font aussi sans transition brusque et avec une vitesse qui dépend, dans le cas des Chlora, de facteurs extérieurs tels que la durée et l'intensité d'insolation de la journée.

(14) G. Bohn et A. Dzrewina, *Ann. de Zoologie*, (10) 1928, t. **11**, fasc 3

(15) M. Pilaud, *Bull. Soc. Botanique de France*, 1929, t. **76**, p. 541. Les observations publiées dans cette note et qui datent de 1928, ont pu être confirmées l'année suivante à Bône, à Paris et à Wimereux ; toutefois l'heure d'ouverture, indépendante de la latitude, s'est trouvée avancée (9 h.-9 h. 30 en 1928 ; 7 h. 30 en 1929). Nous avons constaté en outre, que le 1er jour après la récolte, l'action directe du soleil semble apporter une perturbation en hâtant l'épanouissement. Les expériences faites cette année, bien qu'encore trop peu nombreuses, semblent indiquer une nouvelle avance des heures d'ouverture et de fermeture, tout en confirmant d'une façon absolue la persistance du rythme à l'obscurité

Dans le domaine purement chimique, les réactions oscillatoires à rythme persistant sont beaucoup plus rares,

On peut cependant citer les *oscillations périodiques du taux d'iode dissimulé* dans les tissus des Laminaires conservés dans divers liquides (16).

Dans ce dernier cas, comme dans celui de la formation de l'iodure quaternaire méthyléthylé, c'est la nature même de la matière qui détermine la période, et non l'action de facteurs extérieurs comme le soleil ou la variation du niveau de la mer. Et peut-être qu'à ce point de vue, le rôle fondamental pourrait être attribué à l'azote, les pulsations rythmiques propres à l'atome (17) se traduisant, dans des conditions favorables, par des variations périodiques de propriétés et de structure des complexes dont cet élément fait partie.

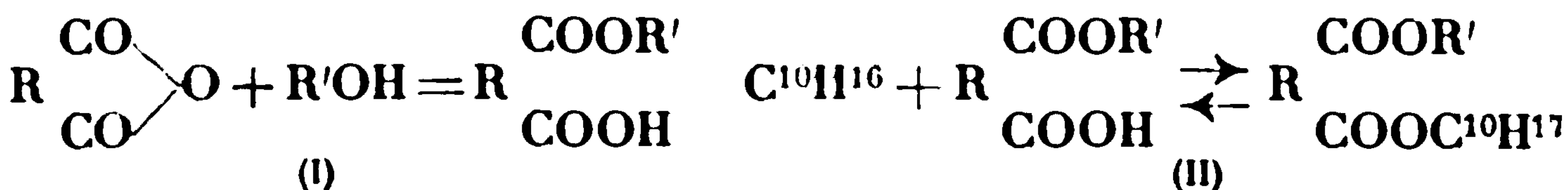
N° 84. — Quelques notes sur l'hydratation du nopinène. (V) Hydratation par des acides à l'état naissant, par G. AUSTERWEIL.

(22.8.1930)

Dans différentes notes précédentes, nous avions pu démontrer que (1) : par l'attaque ménagée du nopinène par des acides faibles, ce terpène s'isomérisait en grande partie en pinène (2); que lorsque cette attaque se faisait par des acides plus forts, mais toujours d'une façon ménagée, par ex. en dilution, le nopinène donnait des éthers de bornyle (accompagnés d'éthers de fenchyle), et que c'est le reste non hydraté qui se transformait en pinène (2). Nous avons aussi pu démontrer, que le nopinène diffère du pinène traité dans les mêmes conditions par le fait qu'il réagit plus vite, et que la proportion du terpène transformé en éthers de bornyle est plus considérable (3), et qu'enfin il ne donne que peu de terpènes monocycliques par isomérisation (4).

Nous avons réussi à obtenir des rendements massifs en éthers de bornyle, et ainsi en bornéol, à partir du nopinène, en traitant le nopinène dans les conditions précitées, mais par des *acides organiques faibles à l'état naissant*.

Pour obtenir des acides organiques faibles à l'état naissant, nous avons utilisé la réaction bien connue des anhydrides d'acides organiques avec des alcools primaires et secondaires, réaction qui donne des éthers-acides selon la formule suivante :



Il suffisait de faire cette réaction en présence du nopinène dilué;

(16) *Bull. de l'Office des Pêches*, n° **41**, p. 38.
(17) Décombes, *C. R.*, 1929, t. **189**, p. 684, 1251; 1930, t. **190**, p. 1385.
(1) *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 1926, p. 1643, ss.
(2) *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 1926, p. 1754, ss.
(3) *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 1927, p. 1090.
(4) *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 1926, p. 1738.

comme en cas d'éthérification d'un anhydride organique bibasique par un alcool, il n'y a qu'un seul carboxyle qui s'éthérifie, le deuxième carboxyle étant d'une acidité beaucoup plus faible. nous avons pu réaliser ainsi la formation d'un acide organique faible à l'état naissant en présence du nopinène, et ce dans les mêmes conditions que nous avions employés lors de l'hydratation du nopinène par d'autres acides organiques libres : c'est-à-dire en solution dans un milieu ne réagissant pas avec l'acide organique, et avec des concentrations et des températures appropriées, pour l'obtention d'éthers de bornyle. Il est à remarquer que cette réaction ne se produit bien qu'en dilution dans un solvant neutre, dès qu'on emploie les réactants sans dilution, le rendement en éthers de bornyle baisse de moitié.

Comme nous avions déjà établi antérieurement (4) les conditions optimales de concentration et de température pour l'obtention d'un rendement maximum d'éthers de bornyle à partir du nopinène à l'aide d'acides libres, tout en observant soigneusement les conditions nécessaires pour ne pas produire en même temps trop de terpènes monocycliques : il nous suffisait d'appliquer les mêmes conditions de concentration et de température pour la réaction du nopinène avec *un acide faible à l'état naissant*. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants : (I) Le rendement en éther de bornyle à partir du nopinène atteint 40 0/0 et plus dans certaines conditions; 2) la partie du nopinène non transformée en éther de bornyle, est, comme précédemment, transformée en pinène pour une grande partie, mais pas exclusivement : il y a généralement environ un tiers du nopinène non hydraté qui se transforme en terpènes monocycliques ; 3) il y a toujours un léger pourcentage du nopinène qui donne des éthers fenchyliques. La rotation du bornéol obtenu à partir du nopinène est identique au point de vue de son sens, à la rotation du pinène, tandis que l'alcool fenchylique obtenu a une rotation inverse.

Comme dans cette réaction, il y a formation de pinène à partir du nopinène, et comme, de son côté, le pinène n'est guère attaqué aux concentrations et aux températures de la réaction par l'acide naissant, nous avons pensé à faire intervenir le pinène comme diluant, afin de refouler si possible, par l'effet de la loi des masses, la formation du pinène à partir du nopinène. Cet emploi du pinène comme solvant nous a encore permis d'augmenter le rendement du nopinène en éther de bornyle, en diminuant la partie de pinène formée à partir du nopinène.

Les terpènes monocycliques obtenus dans cette réaction sont : 1° le limonène, d'un pouvoir rotatoire relativement élevé, environ — 80° ; 2° le dipentène, et 3° le terpinène. Nous n'avons pas pu identifier le terpinolène.

Il résulte de ce qui précède que l'on peut traiter l'essence de térébenthine ordinaire, rectifiée, qui est un mélange de nopinène et de pinène, en y déterminant, par ex. par la méthode de Darmois la teneur en nopinène, à l'aide du procédé que nous venons de décrire et ainsi transformer uniquement le nopinène de l'essence de thérébenthine en éther de bornyle sans trop souiller la partie

non-réagissante de l'essence par des terpènes monocycliques, comme c'est le cas lorsque l'on travaille d'après le procédé de Bouchardat et Laffont.

Partie expérimentale.

La réaction signalée plus haut doit se faire très lentement; on ne laissera se former une nouvelle quantité d'acide que si la première quantité formée a déjà cessé de réagir.

Dans un ballon à fond rond de 3 tubulures de 2 L. muni d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et d'un entonnoir à brome, on dissout à environ 140° C. — 220 gr. d'anhydride phtalique dans 600 gr. de xylène purifié. Lorsque tout est dissous, on agite un peu le ballon pour homogénéiser la solution, puis on laisse refroidir jusqu'à 135°-138° C., et l'on fait arriver goutte à goutte, pendant 3 heures, un mélange de 100 gr. de nopinène et de 66 gr. d'alcool absolu. On ne laissera tomber la goutte suivante que si la première a bien fini de réagir. On maintient à 135°-140° C jusqu'à ce que tout le mélange nopinène-alcool soit ajouté, puis on laisse refroidir à 90° et on verse le tout par petites portions dans un ballon de 5 L. contenant 1.200 cc. de solution de carbonate de soude à 10 0/0 également maintenu à 90° C. Après la fin du dégagement de l'acide carbonique, on décante la couche huileuse, et on entraîne à la vapeur en présence de 100 cc. d'une solution de 15 0/0 de carbonate de soude. L'éther bornyl-éthylphtalique n'est pas volatil avec des vapeurs d'eau. On ne recueillera que le solvant. Le résidu non entraînable, constitué de l'éther bornyl-éthyl-phtalique, additionné aux eaux carbonatées ayant servi au lavage du produit total de la réaction, est saponifié par 120 gr. de soude caustique que l'on ajoute aux eaux carbonatées. Pour cette saponification il suffit d'ajouter 2 à 4 gr. de sulforicinate de soude au mélange et chauffer au reflux pendant une demi-heure. On entraîne ensuite par la vapeur les alcools terpéniques ainsi mis en liberté; on se sert, en guise de réfrigérant, d'un tube de verre non muni de chemise d'eau, et qui aboutit dans un ballon à fond rond trempant dans l'eau coulante, et muni d'un réfrigérant à reflux. Lorsque rien ne passe plus, on recueille le bornéol qui se trouve dans le ballon à fond rond sous forme d'une masse cireuse. Essoré, il perd quelques centimètres-cubes d'un eutectique fenchol-bornéol. Recristallisé, il fond à 211° C. et a un P. R. de — 27°,40'. Rendement : 48 gr., c.-à-d. 41 0/0 de la théorie si l'on part de nopinène lévogyre pur.

Si l'on remplace le solvant xylène par du pinène, le rendement s'élèvera à 64 0/0.

Les eaux résiduaires de l'entraînement sont additionnées de 4 0/0 d'acide chlorhydrique, ce qui précipite le sulforicinate mis en œuvre. Après sa décantation, on précipite l'acide phtalique qui se trouve dans ces eaux sous forme de phtalate de soude. L'acide phtalique ainsi précipité, est séché et transformé par fusion avec une perte minime en anhydride phtalique, qui pourra resservir dans une autre opération.

Paris, le 19 août 1930.

N° 85. — La production et l'analyse de quelques 1.2.4-triazols; par H. MAZOUREVITCH.

(7.11.1929).

Dans ce qui suit j'ai l'intention d'étendre mes recherches antérieures et de donner des notions supplémentaires sur l'action des amines aromatiques sur la thiosemicarbazide et ses dérivés. Mes résultats nouveaux donnent plus d'indications sur la structure des substances cristallines, formées au cours de cette réaction. J'ai déjà publié trois articles à ce sujet dans le *Bulletin de la Société chimique de France* (1) et dans le *Journal de la Société Physico-Chimique Russe* (2).

Le but principal de cet article est d'étudier la réaction, traitée dans l'article antérieur (3), entre l'ortho-toluidine et la monophénylhydrazodithiodicarbonamide, et de déterminer la structure de la substance cristalline qui en résulte et dont le point de fusion est 219-220°. Au cours de l'étude de cette réaction j'ai obtenu et étudié les isomères de cette substance.

Mes études préliminaires datent de 1919 (4), mais la première publication a paru en 1925. Dans cet intervalle les recherches de F. Arndt et E. Fromm ont été publiées dans *Ann. Chem.*, *D. ch. G.* et *Monatshefte für Chemie*, sur la cyclisation des anneaux dans les dicarbonhydrazides contenant du soufre et sur la production des triazols et des diazols correspondants. Malheureusement les conditions défavorables m'avaient privé des journaux, où les travaux de F. Arndt et de E. Fromm avaient paru et ce n'est que grâce à la complaisance des auteurs qui m'ont envoyé les tirages à part de leurs travaux, que j'ai pu en prendre connaissance et constater l'identité parfaite entre les substances que j'avais obtenues et les substances obtenues et étudiées par MM. Arndt et Fromm. Parmi ces substances se trouvent le 4-phényl-imino-thiourazol, qui a été obtenu antérieurement par Arndt et ensuite par Fromm, qui l'avait nommé 3-amino-4-phényl-5-thio-triazol et aussi l'imlno-thio-urazol de Arndt, que j'avais décrit sous le nom de 1-hydro-3-amino-5-thio-1.2.4-triazol. Les travaux de Fromm traitent tous les cas théoriquement possibles des combinaisons cycliques à partir de l'hydrazodithiodicarbonamide et de ses dérivés. Le même auteur a été le premier à indiquer quelques lois gouvernant ces réactions et j'ai basé mes explications pour les réactions, dont il sera question, sur quelques-unes de ses règles. Dans mes articles (5) et (6) sur la réaction entre les amines et l'hydrazodithiocarbonamide et sur la structure des produits de ces réactions, j'avais donné des schémas d'après lesquels le monodérivé correspondant de l'hydrazodithiodicarbonamide est formé au moment où

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, t. 37, p. 723; t. 41, p. 637; 1927, t. 41, p. [illegible]
(2) 1927, t. 59, p. 27 et 579.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 637.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 1183; *J. Soc. Phys. Chim.*, t. 56, p. [illegible]
(5) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 637.
(6) *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. 59, p. 27.

le cycle se ferme et où les deux parties de la molécule entrent en réaction, en éliminant H^2S. Une pareille explication était satisfaisante pour tous les cas précédents, mais elle ne suffit pas pour expliquer les réactions entre la monophénylhydrazodithiodicarbonamide et l'orthotoluidine, ainsi que ses isomères, décrits dans le présent article (la structure des corps avec le P. F. 219-220° n'a pas été établie jusqu'à présent).

Du point de vue théorique, la réaction peut se produire de deux manières :

1° Si on chauffe à l'ébullition la monophénylhydrazodithiodicarbonamide avec un excès de toluidine, le radical phényle dans le thiodérivé de l'hydrazine peut être substitué par le radical tolyle avec formation ensuite à partir du produit obtenu, d'un dérivé du triazol; ou bien 2° un produit intermédiaire à deux radicaux se forme, grâce à l'excès de toluidine, à partir de la monophénylhydrazodithiodicarbonamide, ou plutôt à partir du nitrile formé par élimination de H^2S de ce corps; ensuite, dans ce produit intermédiaire, l'un des radicaux (dans notre cas l'aniline) se sépare en produisant le dérivé du triazol. L'excès du solvant aminé est sans doute responsable du fait que l'un ou l'autre des deux radicaux se sépare.

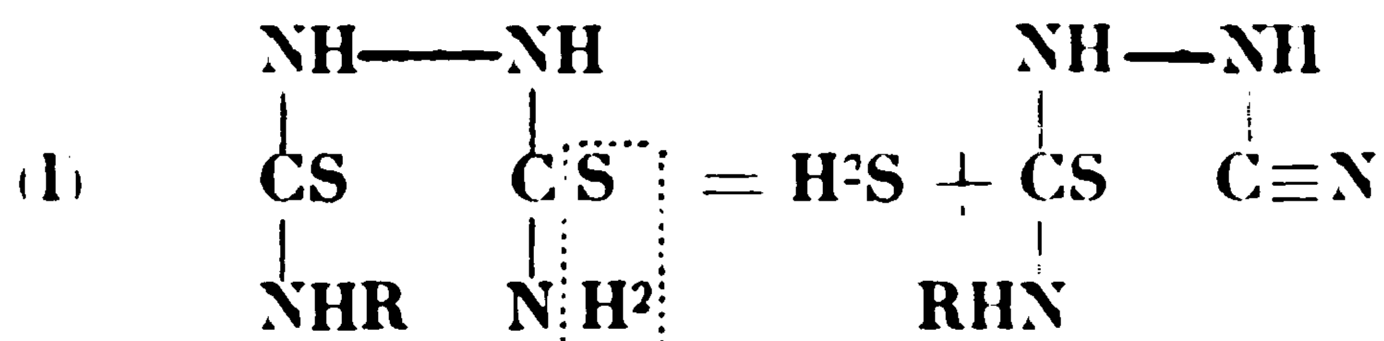
Dans le premier cas les produits de la réaction devraient être ceux que j'avais déjà obtenus par réaction directe entre les toluidines et l'hydrazodithiodicarbonamide; mais en réalité on obtient les isomères de ces combinaisons. Quant au point de vue de F. Arndt (7), lequel cependant n'a pas encore été rigoureusement confirmé, la réaction de cyclisation de l'hydrazodithiodicarbonamide ou de son dérivé se passe de la manière suivante : d'abord, une moitié de la molécule de l'hydrazodithiodicarbonate perd l'ammoniaque, ou l'amine, ou H^2S, comme dans notre cas, en formant des substances intermédiaires hypothétiques, contenant un groupe isorhodaminé ou un groupe cyanamide. Ces substances intermédiaires se condensent ensuite avec le groupe mercaptan on l'imino-groupe de la seconde moitié de la molécule, en formant les anneaux à 5 membres.

L'ordre dans lequel se produit la cyclisation et le caractère des combinaisons formées dépendent des conditions. F. Arndt, se basant sur ses recherches, ainsi que sur les recherches d'autres auteurs, trouve en premier lieu que, dans un milieu acide, cette réaction se produit avec formation de thiobiazols, tandis que dans un milieu alcalin des triazols sont formés, ce qui veut dire, que dans un milieu acide se forment des produits plus alcalins et dans un milieu alcalin des produits plus acides.

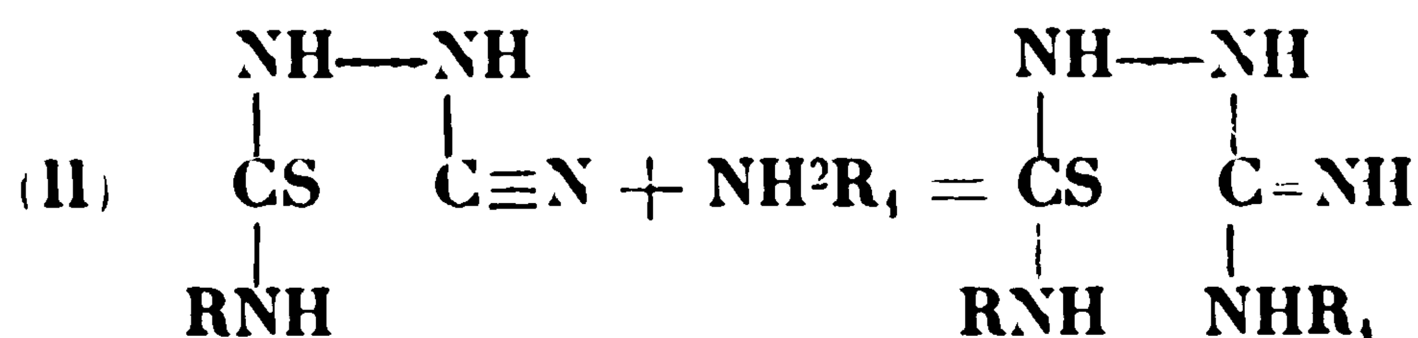
Cette règle est exacte pour un grand nombre des réactions qui ont été examinées, mais quelques hydrazides font exception, suivant leur structure et la présence de différents radicaux, qui peuvent même changer leur caractère (8). On peut admettre, en se basant sur la règle mentionnée, que dans les réactions dont il est

(7) *D. ch. G.*, 1921, t, 54, p. 2089; 1922, t. 55, p. 341.
(8) *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 2276.

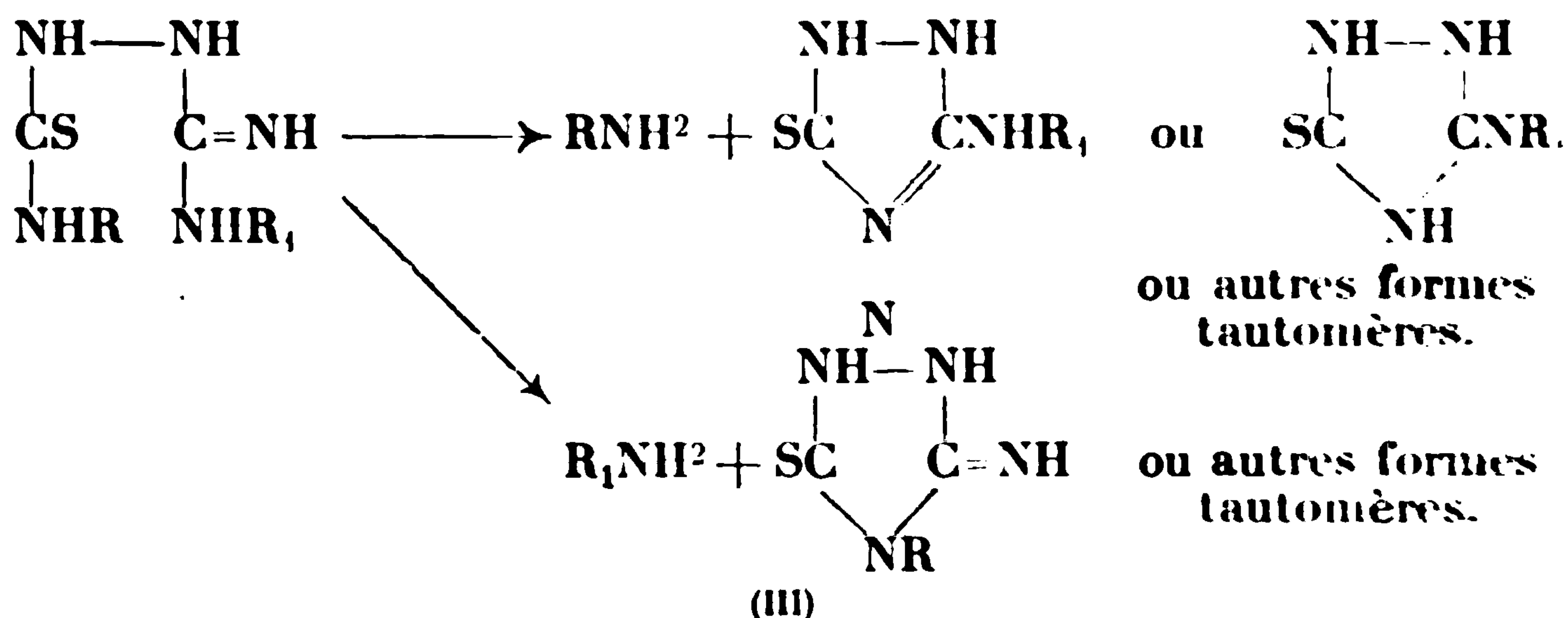
question, ainsi que dans d'autres que j'ai examinées antérieurement, les triazols se forment de préférence conformément à la deuxième hypothèse d'après les schémas suivants :



Une molécule d'amine s'ajoute ensuite à ce nitrile et cette amine est en même temps le milieu dans lequel se passe la réaction :

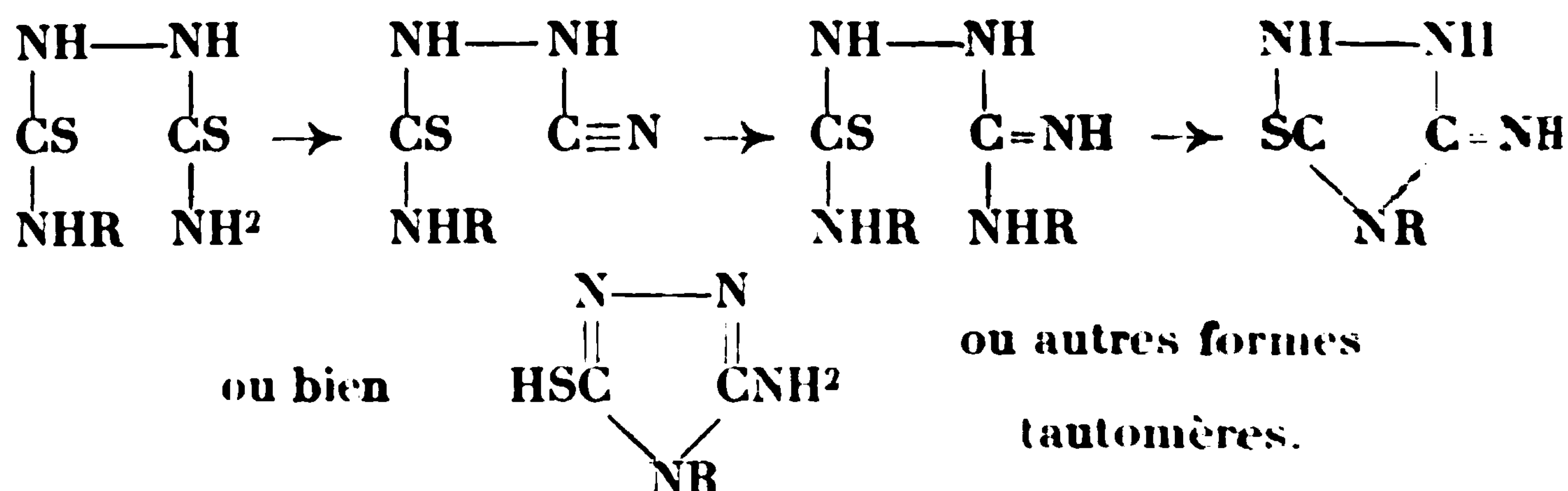


La haute température et l'excès d'amine agissent sur ce produit résultant, en lui faisant perdre une molécule aminée, une des constituantes de l'hydrazide originale. Cette élimination peut se produire de deux manières, comme il est indiqué ci-dessous. Il est certainement possible que des formes tautomères se produisent également :



(III)

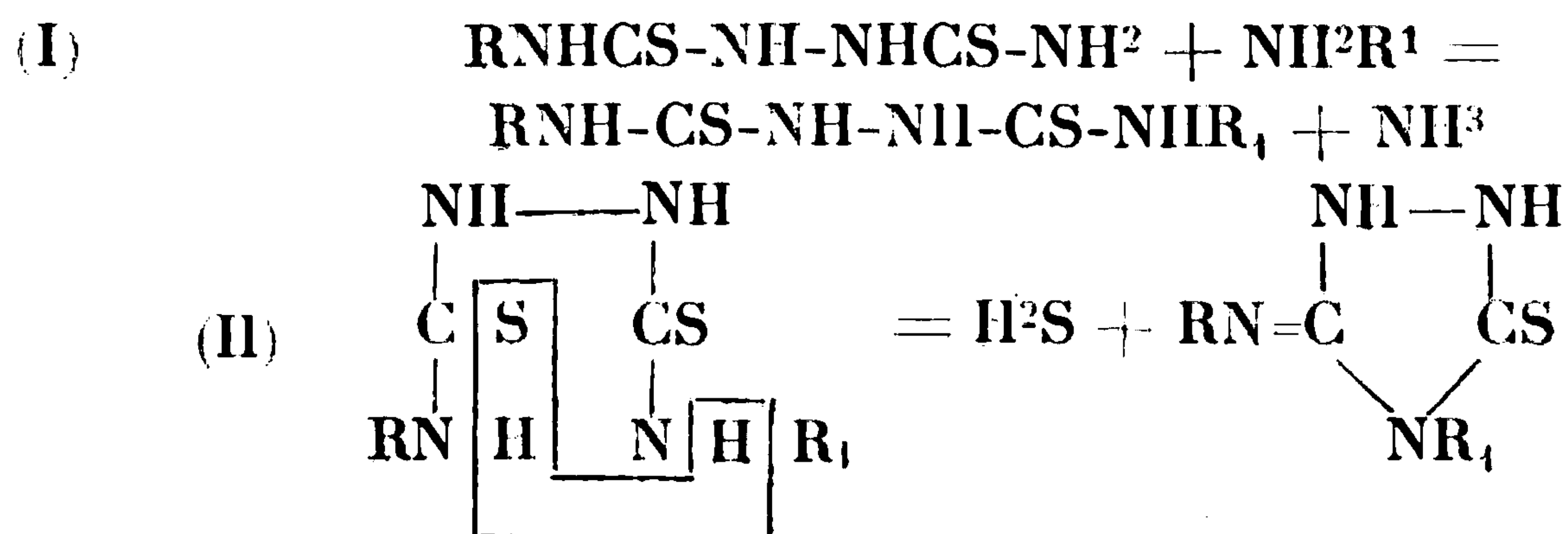
Ce schéma est également valable pour tous les autres cas de formation des triazols à partir de l'hydrazodicarbodithioamide et des amines, en passant par le monodérivé correspondant de l'hydrazine indiqué :



En effet, les données citées plus loin confirment les schémas I.

II et III. Ces données correspondent d'un côté à la réaction entre les toluidines et la monophénylhydrazodithiodicarbonamide et d'un autre côté à l'action de l'aniline sur l'ortho-tolyl-hydrazodithiodicarbonamide, mais il est probable, que la formation de tel ou autre isomère dépend du milieu dans lequel la réaction se produit. Ainsi, l'aniline avec l'ortho-tolyl-hydrazodithiodicarbonamide devrait donner, par analogie avec les 3-tolyl-imino-5-thio-urazols, l'anilino-thio-urazol (3-phényl-imino-5-thio-urazol), tandis que en réalité on obtient avec cette réaction son isomère, le 4-phénylamino-thio-urazol.

Outre le schéma ci-dessus, la réaction entre les amines et l'hydrazodithiodicarbonamide peut se produire aussi de la manière suivante : la seconde molécule de l'amine agit sur le monodérivé de l'hydrazodithiodicarbonamide fraîchement formé, ou bien préparé d'avance, avec élimination d'ammoniac ; ce produit de l'hydrazodithiodicarbonamide avec deux molécules substituées forme ensuite une combinaison cyclique en éliminant une seule molécule d'hydrogène sulfuré. Les éléments de cet H^2S se détachent de chaque moitié de la molécule, ce qui peut être représenté par le schéma suivant :



Ainsi s'explique la production du phényl-anilino-thio-urazol, qui est décrit plus loin comme un produit secondaire. En ce qui concerne la nomenclature je suivrai dans cet article l'exemple de F. Arndt, c'est-à-dire que, pour simplifier, je formerai les noms de préférence en partant de l'urazol, tout en tenant compte que des combinaisons pareilles peuvent exister sous d'autres formes tautomères.

Partie expérimentale.

Etude des produits obtenus par l'action de l'aniline sur l'hydrazodithiodicarbonamide.

Un mélange de 25 gr. d'aniline récemment distillée et de 10 gr. d'hydrazodithiodicarbonamide a été chauffé à l'ébullition pendant deux heures. Après traitement habituel (9), $4^{gr},2$ d'un produit cristallin ont été obtenus. Le chloroforme précipite de ce produit $3^{gr},6$ d'une substance cristalline blanche. Ce dernier produit a été vigoureusement agité quelque temps au froid avec 30 cc. d'une solution normale de soude. Les cristaux non dissous ont été filtrés, lavés à l'eau froide et $2^{gr},2$ de cette substance cristalline blanche encore une fois recristallisée dans l'alcool dilué. Des cristaux aiguillés

(9) *Bull. Soc. chim* (4), t. **41**, p. 645.

ont été obtenus, qui, en fondant à 163-164°,5 (comme le produit obtenu antérieurement) se décomposent en même temps que la substance que M. Fromm a eu la bonté de mettre à ma disposition et qu'il avait décrite (10) sous le nom de 3-amino-4-phényl-5-thio-triazol avec une température de fusion de 268°. Le mélange de ces deux substances se décompose également à 162-163°. Une solution sodique de ce corps donne avec l'acide chlorhydrique concentré 1gr,2 de poudre cristalline blanche. qui, après recristallisation dans l'alcool dilué, se décomposait en fondant comme la précédente.

L'eau mère du produit cristallin primaire donne par évaporation au bain-marie un dépôt de 2gr,4 d'une poudre cristalline, imprégnée d'un produit résineux liquide. Après le traitement habituel à l'acétone on obtient 0gr,9 d'un produit cristallin d'un jaune clair. Recristallisé d'une solution aqueuse (0gr,6), ce produit fond en se décomposant à 299-300°. Après avoir éliminé l'acétone, on obtient un produit liquide, transparent, d'un brun clair. Cette fois-ci, comme dans les autres cas, on obtient l'aminothio-urazol avec sa température de fusion caractéristique.

Pour identifier avec précision ma substance qui se décompose à 163-164° avec la substance obtenue par F. Arndt (11), j'ai préparé cette dernière d'après les indications de F. Arndt à partir de la monophénylhydrazodithiodicarbonamide et de NaOH 2*n*. Du produit brut de la réaction la soude précipite une substance qui se décompose à 162-163° (après recristallisation) et qui fond simultanément avec la mienne. Des cristaux jaunes, qui se dissolvent dans la soude, sont recristallisés plusieurs fois; leur point de fusion est à 216-218°, ce qui correspond au 4-phényl-di-thio-urazol.

Ainsi l'identité a été établie sur les échantillons du 4-phényl-3-imino-thio-urazol (3-amino-4-phényl-5-thio-triazol) qui ont été obtenus par différentes préparations. La différence entre les points de fusion de ma substance et des substances obtenues par N. Arndt et E. Fromm ne dépend que de la vitesse de chauffage, comme c'est le cas pour toutes les substances, qui se décomposent en fondant.

Préparation du sel d'argent à partir du 4-phényl-3-imino thio-urazol en solution alcaline.

0gr,4 d'une solution ammoniacale ont été traités à chaud par un excès de solution ammoniacale de $AgNO^3$. En versant lentement la solution d'argent on obtient un précipité blanc, qui jaunit au cours de la réaction. Ce précipité a été lavé à l'ammoniaque chaude, ensuite à l'eau jusqu'à l'absence d'argent à l'épreuve. Le sel d'un jaune paille a été séché à l'exsiccateur et son analyse donne les résultats suivants :

I. 0gr,1762 du sel donnent 0gr,072 d'argent. — Trouvé : 39,84 0/0 d'argent — II. 0gr,2816 du sel donnent 0gr.1104 d'Ag. — Trouvé : 39,20 0/0 d'Ag — Calculé pour $C^8H^7N^4SAg$: Ag 0/0, 36,12 et pour $(C^8H^7N^4SAg)^4 \cdot AgNO^3$ Ag 0/0, 39,53.

(10) *Monats.*, t. 44, p. 286.
(11) *D. ch. G.*, t. 55, p. 354.

Préparation du 3-acétyl-imino-4-phényl-thio-urazol.

Une petite quantité de triazol ($0^{gr},4$) est chauffée à ébullition pendant très peu de temps avec quelques cc. d'anhydride acétique. On décompose ensuite l'excès d'anhydride acétique en agitant le produit avec de l'eau. Un précipité blanc se forme, qu'on fait dissoudre dans l'alcool (il se dissout difficilement) et que l'on recristallise de cette solution. Si cette solution alcoolique du précipité est chauffée à ébullition pendant quelque temps, elle se décompose en donnant le produit primaire. Un chauffage à l'ébullition prolongée du triazol avec l'anhydride a également une influence nuisible. Les cristaux obtenus par cristallisation changent d'aspect à 180° et fondent à 185-186°, formant un liquide transparent, de sorte que leur température de fusion peut être considérée comme celle du 3-acétyl-amino-4-phényl-5-thio-1.2.3-triazol de E. Fromm (12), qui indique 187° comme sa température de fusion.

La détermination du soufre a donné les résultats suivants :

$0^{gr},1946$ de la substance ont donné $0^{gr},1865$ $BaSO^4$ ou 12,86 0/0 S. — Les calculs pour $C^8H^7N^4S(CH^3CO)$ ou $C^{10}H^{10}N^4SO$ donnent : S 0/0. 13,67.

Préparation du dérivé benzylique du 4-phényl-imino-thio-urazol.

$0^{gr},5$ d'urazol pur et $0^{gr},7$ (2 mol.) de $C^6H^5CH^2Cl$ sont chauffés à l'ébullition pendant 10 minutes dans une solution de $0^{gr},2$ Na (2 mol.) dans 10 cc. d'alcool. Le sel précipité est filtré, la solution mère est neutralisée par l'acide et l'alcool évaporé. Il se forme une huile qui cristallise avec le temps. Les cristaux ont été recristallisés une fois et leur point de fusion est trouvé de 189-190°.

La détermination du soufre a donné les résultats suivants :

$0^{gr},0852$ de la substance ont donné $0^{gr},0462$ de $BaSO^4$ ou 7,44 0/0 S. — Les calculs pour $C^8H^7N^4S(CH^2C^6H^5)$ ou $C^{15}H^{14}N^4S$ ont donné : S 0/0 11,35, et pour $C^8H^6N^4S(CH^2C^6H^5)^2$ ou $C^{22}H^{20}N^4S$: S 0/0, 8,65.

Il s'ensuit que les résultats de l'analyse correspondent au 4-phényl-di-benzyl-thio-urazol.

Si l'on chauffe à ébullition le 4-phényl-imino-thio-urazol obtenu avec l'acide sulfurique concentré, sa couleur jaune paille devient orange après l'ébullition. Une solution alcoolique diluée de ce triazol donne avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium un précipité de couleur brique, qui est soluble dans l'eau et dans l'alcool à chaud. Il se décompose probablement dans cette réaction, car il ne réapparaît plus dans la solution aqueuse et quand on évapore la solution alcoolique il se forme un film brun. Mais si l'on fait dissoudre ce triazol dans une solution aqueuse de soude caustique et qu'on ajoute une solution saturée de K^3FeCy^6, on obtient une solution transparente de couleur orange, qui devient rouge brique foncé avec le temps. Une solution alcaline de cette substance dans le peroxyde d'hydrogène ne varie pas, même avec le temps, et la solution reste transparente et incolore. Une solution de 4-phényl-imino-thio-urazol pur dans $PtCl^4$ précipite à froid un

(12) *Monats*, t. **44**, p. 283.

produit orangé, qui ne varie pas dans les 24 heures. Si l'on ajoute au résidu de l'acide chlorhydrique, il brunit au chauffage. Une solution dans l'acétate de plomb ne forme pas de précipité.

Etude des produits de la réaction entre la méta-toluidine et l'hydrazodithiodicarbonamide.

La réaction se produit entre 10 gr. d'hydrazodithiodicarbonamide et 25 gr. d'amine. Après chauffage pendant 2 h. 20 le mélange a été entraîné à la vapeur et 13gr.6 de méta-toluidine ont été récupérés. La solution est rapidement filtrée à chaud et par refroidissement on obtient 2gr,5 d'un produit cristallin. Après traitement avec $CHCl^3$ il n'en restait qu'un gramme. En évaporant la solution-mère incolore et limpide on obtient 1gr,6 d'une substance cristalline imprégnée d'huile. Ce mélange est traité à l'acétone, dans lequel l'huile se dissout et le reste, 0gr,7, forme une substance cristalline, qu'on recristallise une fois dans l'eau. Pendant une détermination rapide de sa température de fusion la substance se décomposa à 309-310°.

Préparation du sel d'argent du triazol obtenu. — Le triazol une fois recristallisé est dissout à chaud dans l'ammoniaque, ensuite une solution ammoniacale chaude de $AgNO^3$ est ajoutée. Un précipité blanc gélatineux se forme, qui est difficile à filtrer. Ce résidu est bien lavé sur le filtre avec de l'eau ammoniacale, ensuite avec de l'eau chaude et enfin avec un peu d'alcool, dans lequel il se dissout bien, puis il est séché dans un dessiccatenr. Finalement une poudre ayant l'aspect de la colophane est obtenue, dont l'analyse donne les résultats suivants :

0gr,1470 du sel ont donné 0gr,0541 d'Ag. Obtenu : Ag 0/0, 36,80. — Calculé pour $(C^9H^9N^4SAg)^n.AgNO^3$: Ag 0/0, 36,91.

Préparation du dérivé acétylé du triazol.

0gr,4 de la substance une fois recristallisée sont chauffés à l'ébullition dans une éprouvette pendant peu de temps avec une petite quantité d'anhydride acétique. Les cristaux se dissolvent d'abord et se déposent de nouveau ensuite. Les cristaux obtenus après dilution à l'eau sont lavés sur le filtre et ensuite recristallisés dans l'alcool. Ces cristaux commencent à se liquéfier à 170° et deviennent un liquide transparent par chauffage prolongé lentement jusqu'à 189-190°. De l'eau mère sont obtenus des cristaux fondants qui se décomposent à 259-260°, ce qui correspond à la température de décomposition du triazol initial. La substance avec le p. de f. 189-190° se dissout plus facilement que les autres dérivés acétylés décrits dans le présent travail.

L'analyse de cette substance a donné les résultats suivants :

0gr,0178 de la substance ont donné 0gr,0546 BaSO^4. — Trouvé : S 0/0 10,44. — Calculé pour $C^9H^8N^4S(COCH^3)^2$ ou $C^{13}H^{14}N^4SO^2$: S 0/0, 11,03 et pour $C^9H^9N^4S(SOCH^3)^2$ ou $C^{11}H^{12}N^4SO$: S 0/0, 12,90.

Le résultat obtenu correspond au dérivé diacétylé du 4-méta-tolyl-imino-thio-urazol (3-amino-4-méta-tolyl-5-thio-1.2.4-triazol), ce

qui est peu probable, mais il est impossible de le vérifier vu la quantité insuffisante du matériel.

La solution alcoolique diluée du 4-méta-tolyl-imino-thio-urazol dans une solution chlorhydrique de chlorure de platine donne un précipité orange, qui brunit avec le temps. Dans une solution d'acétate de plomb il ne se forme pas de précipité, mais si l'on ajoute une solution aqueuse de $HgCl^2$, on obtient un précipité blanc qui se dissout au chauffage et qui se précipite de nouveau au refroidissement. Une solution alcaline limpide du triazol ne change pas sous l'action du peroxyde d'hydrogène même pendant plusieurs jours, mais si on la traite avec une solution saturée de K^3FeCy^6, elle devient orange virant au bout de plusieurs jours au rouge cerise. Le triazol lui-même se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré et donne une solution d'un jaune paille d'abord, qui devient ensuite brune.

Etude du triazol obtenu à partir de l'ortho-toluidine et de l'hydrazodithiodicarbonamide.

Préparation du sel argentique dans une solution alcaline.

$0^{gr},3$ de substance pure sont dissous dans l'ammoniaque diluée; on ajoute une solution ammoniacale d'$AgNO^2$ et on obtient un précipité blanc gélatineux, qu'on lave à l'eau ammoniacale tiède jusqu'à une faible réaction sur l'Ag; ensuite à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Le résidu est difficile à laver. Le sel blanc gélatineux séché au dessiccateur à l'acide sulfurique devient une masse fragile, qui a l'aspect de corne.

L'analyse du sel a donné les résultats suivants :

$0^{gr},1980$ de la substance ont donné : $0^{gr},0724$ Ag. — Trouvé : Ag 0/0. 36,56. — Calculé pour $C^9H^9N^4SAg$: Ag 0/0, 34,50.

Si l'on ajoute à une solution chaude chlorhydrique alcoolique diluée du 4-ortho-tolyl-imino-thio-urazol du chlorure de platine, la solution noircit peu à peu et un précipité noir se forme, qui contient la substance organique.

L'halogène a été trouvé également dans ce précipité. Si on chauffe à l'ébullition ce précipité dans l'alcool, une solution noire se forme, qui passe à travers le filtre; la même chose est observée pendant le lavage du résidu. Dans $0^{gr},1545$ de cette substance on a trouvé $0^{gr},0497$ Pt ou 32,17 0/0 Pt.

Calculé pour $C^9H^9N^4SPtCl^3$: Pt 0/0, 38,49, et pour $C^9H^9N^4SHCl)^2PtCl^4$: Pt 0/0, 23,78.

Préparation du dérivé acétylé du triazol.

$0^{gr},5$ de la substance pure sont chauffés pendant peu de temps à l'ébullition avec 3 cc. d'anhydride acétique. Au premier moment la substance se dissout, puis toute la masse cristallise spontanément. L'excès de l'anhydride acétique est éliminé par l'eau à froid et $0^{gr},5$ d'un résidu de cristaux fins est obtenu, qu'on recristallise dans l'alcool dilué. Les petits cristaux blancs commençaient à se liquéfier à 170° environ et devenaient liquides à 190-191°. Les cristaux récupérés de l'eau mère concentrée fondaient à 229-230°, ce qui corres-

pond au triazol initial. Mais si on chauffe à l'ébullition le triazol avec l'anhydride acétique pendant une 1/2 heure (1 gr. de substance par 15 cc. d'anhydride acétique) on obtient une très petite qnantité de cristaux seulement quelque temps après, ayant digéré le mélange avec l'eau. Les cristaux fondent comme ceux mentionnés plus haut.

Les essais en vue d'obtenir le dérivé acétylé du triazol dans la pyridine n'ont pas eu de succès, après la réaction on a récupéré la matière initiale.

L'analyse de la substance fondant à 190-191° a donné les résultats suivants :

0gr,1746 de la substance ont donné 0gr,1636 BaSO⁴. — Trouvé : S 0/0, 12,86 — Calculé pour $C^9H^9N^4S,COCH^3$ ou $C^{11}H^{12}N^4SO$: 12,90 0/0.

Les résultats d'analyse montrent qu'on a obtenu le 3-acétyl-imino-4-ortho-tolyl-thio-urazol.

Préparation du dérivé benzylique du 4-ortho-tolyl-imino-thio-urazol.

Le mélange d'un gramme d'urazol, 0gr,3 de potasse caustique (théor. 0gr,25 par 1 mol.) et 0gr,6 (1 mol.) du chlorure de benzyle a été chauffé à ébullition pendant 30 minutes en solution alcoolique, sur une plaque d'amiante et avec un réfrigérant à double circulation d'eau. Le sel obtenu a été filtré, la solution évaporée à sec et le reste extrait par l'éther. Ensuite la solution a été sécbée avec $CaCl^2$, l'éther éliminé. Le reste formait une masse épaisse, limpide, jaunâtre, ressemblant à un sirop. Cette masse a été traitée encore une fois avec l'alcool absolu, ensuite l'alcool a été éliminé et la masse séchée dans un dessiccateur à l'anhydride phosphorique. Mais la substance ne cristallisait pas même après 5 mois et devenait une masse ayant l'aspect de verre à peine colorée, de la consistance du baume de Canada.

La détermination du soufre dans cette substance a donné les résultats suivants :

0gr,2912 de substance ont donné 0gr,1897 BaSO⁴. — Trouvé : S 0/0, 8,94 — Calculé pour $C^9H^9N^4S(CH^2C^6H^5)$ ou $C^{16}H^{16}N^4S$: S 0/0, 10,81 et pour $C^9H^8N^4S(CH^2C^6H^5)^2$ ou $C^{23}H^{22}N^4S$: S 0/0, 8,29.

Un second essai de préparation du dérivé benzylique du triazol a été fait de la manière suivante : le mélange d'un gramme de la substance (1 mol.) avec 1gr,2 $C^6H^5CH^2Cl$ (2 mol.) a été chauffé avec une solution de 0gr,2 (2 mol.) du sodium métallique dans 10 cc d'alcool pendant 15 minutes. Le produit de la réaction a été traité comme dans le premier essai et une masse épaisse brune a été aussi obtenue, qui ne cristallisait pas dans un dessiccateur à l'acide sulfurique même après une longue durée de temps. Cette masse épaisse a été dissoute dans le benzène et, de la solution on a éliminé avec la ligroïne la fraction (moyenne) non soluble de la substance. Cette substance a été laissée au repos dans un dessiccateur à l'anhydride phosphorique pendant un assez long temps. La masse épaisse limpide et presque incolore a été analysée :

0gr,2269 de substance ont donné 0,1346 BaSO⁴. — Trouvé : S 0/0, 8,14 — Calculé pour $C^{23}H^{22}N^4S$: S 0/0, 8,29.

Ces résultats montrent qu'on obtient toujours, quelle que soit la quantité de chlorure de benzyle employée, la même substance, à laquelle on peut attribuer la structure suivante :



Le 4-ortho-tolyl-imino-thio-urazol (3-amino-4-ortho-tolyl-5-thio-1.2.4-triazol) en solution aqueuse donne des précipités avec les solutions de $PtCl^4$ et $HgCl^2$. Il ne donne pas de précipité avec une solution d'acétate de plomb. Avec $PtCl^4$ on trouve un précipité jaune, qui vire au repos à l'orange, puis au noir. Avec $HgCl^2$ on obtient une grande quantité de précipité cristallin, qui ne se dissout à l'ébullition ni dans l'eau, ni dans l'alcool. Une solution d'iode et une solution alcaline de H^2O^2 donnent les mêmes réactions qu'avec le triazol précédent, et on peut dire la même chose quant à l'action d'une solution saturée de K^3FeCy^6 sur une solution alcaline du triazol : on obtient d'abord une coloration orange, qui vire au repos au cerise foncé opaque.

Etude des substances résultant de la réaction entre la para-toluidine et l'hydrazodithiodicarbonamide.

A partir de 10 gr. d'hydrazodithiodicarbonamide et de 25 gr. d'amine dans les conditions ordinaires, on a obtenu $2^{gr},2$ (purifié par $CHCl^3$) du 4-para-tolyl-imino-thio-urazol (3-amino-4-para-tolyl-5-thio-1.2.4-triazol), et, par évaporation de l'eau-mère au B.-M., $1^{gr},9$ du résidu cristallin presque sec. Le traitement de cette masse à l'acétone a donné $0^{gr},8$ d'une substance épaisse brune et le reste de la substance cristalline a été recristallisé dans l'eau. Les cristaux se décomposaient à 297-298° et la température de décomposition concordait avec celle de l'imino-thio-urazol.

Préparation du sel argentique, dans une solution alcaline, du 4-para-tolyl-imino-thio-urazol. — Ce sel a été obtenu comme avec l'isomère précédant. Il se dissout largement dans l'alcool chaud et quand l'alcool est évaporé il reste un sel limpide gélatineux. Quand ce sel est séché il forme une poudre fine ayant l'aspect de la colophane. L'analyse de cette poudre donne :

$0^{gr},1645$ de sel ont donné $0^{gr},0658$ Ag. — Trouvé : Ag 0/0, 40,00. — Calculé pour $(C^9H^{10}N^4S)^2.AgNO^3$: Ag 0/0, 40,70.

Préparation du dérivé benzylique du 4-para-tolyl-imino-thio-urazol.

Le mélange de 1 gr. de la substance (1 mol.), de $1^{gr},2$ de chlorure de benzyle et $0^{gr},6$ de KHO (2 mol.) est chauffé en solution alcoolique pendant 25 minutes. On sépare ensuite le sel précipité, on évapore l'eau-mère et on la traite à l'éther. On obtient une masse épaisse limpide, presque incolore, qui, au repos prolongé dans un dessiccateur, cristallise lentement, mais en partie. Une partie de

cette masse ne cristallise pas, même par repos prolongé. Ce mélange a été traité ensuite au benzène, dans lequel se dissolvait la partie non cristallisée. De cette solution benzénique, après élimination du benzène, on obtint une substance épaisse limpide brunâtre, qu'on laissait au repos dans un dessiccateur à l'anhydride phosphorique pendant un certain temps. La partie cristalline a été recristallisée une fois dans l'alcool. Ces cristaux commençaient à se liquéfier à 230° environ et fondaient à 237°-238°,5.

Détermination du soufre dans la substance épaisse résineuse :

0gr,2146 de substance ont donné 0gr,1370 $BaSO^4$. — Trouvé : S 0/0, 8,76. — Détermination du soufre dans la substance cristalline : 0gr,1912 de substance ont donné 0gr,1069 $BaSO^4$. — Trouvé : S 0/0, 7,68. — Calculé pour $C^{16}H^{16}N^4S$ (avec 1 mol. $C^6H^5CH^2Cl$) : S 0/0, 10,81 : pour $C^{23}H^{22}N^4S$ (avec 2 mol. $C^6H^5CH^2Cl$) : S 0/0, 8,25 et pour $C^{30}H^{28}N^4S$ (avec 3 mol. $C^6H^5CH^2Cl$) : S 0/0, 6,72.

Les résultats de l'analyse montrent, que dans ce cas, comme dans les autres cas, le triazol ne réagit qu'avec 2 molécules de chlorure de benzyle, en formant un dérivé cristallin et liquide dibenzylique. Il est encore difficile de dire quelle est la structure de ces isomères.

Une solution d'iode dans l'iodure de potassium produit sur une solution alcoolique diluée du 4-para-tolyl-imino-thio-urazol le même effet que sur les isomères ci-dessus, ainsi qu'une solution saturée de K^3FeCy^6 et de H^2O^2 sur une solution alcaline du dit urazol. Quand on ajoute du $PtCl^4$ à la solution du triazol, il devient orange, puis opaque et finalement il se forme un précipité noir. Il ne précipite rien avec l'acétate de plomb.

Nous passons maintenant à l'exposé de nos études de l'action des toluidines isomères et de la xylidine sur la monophénylhydrazodithiodicarbonamide. La monophénylhydrazodithiodicarbonamide, employée dans ces essais, a été obtenue par le procédé de F. Arndt (13). Cette thiohydrazine a été recristallisée dans l'alcool et se décomposait pendant la détermination de la température de fusion à 170-171°, comme dans les cas précédents.

Etude des produits de la réaction entre la monophénylhydrazodithiodicarbonamide et l'ortho-toluidine.

La préparation nouvelle de cette substance se fait, comme nous l'avons signalée (14), à partir de 10 gr. de monophénylhydrazodithiodicarbonamide et de 25 gr. d'ortho-toluidine. On obtient 2gr,3 de triazol, préalablement purifié dans $CHCl^3$. On a obtenu encore 0gr,6 de cette substance d'une solution alcoolique de la résine.

Le triazol recristallisé d'une solution alcoolique diluée fondait aussi à 219-220°.

En éliminant l'eau de la solution-mère on obtient 1gr,8 de substance liquide; en la traitant comme d'ordinaire à l'acétone, on a réussi à obtenir 0gr,1 de substance cristalline, qui a été recristallisée dans une solution alcoolique diluée et qui ne fondait pas au-delà de 37...

(13) *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 352.
(14) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 656.

Pour confirmer que la substance considérée est bien le triazol, on a traité 1gr,1 de la substance cristalline, une fois recristallisée dans l'alcool, avec 10 cc. de solution normale de soude, à froid. Le reste non dissout de la substance, en quantité de 0gr,3, a été lavé à l'eau sur le filtre et encore une fois recristallisé dans l'alcool dilué. Cette substance a été dissoute dans le carbonate de sodium et précipitée de cette solution par l'acide chlorhydrique. Ensuite elle a été recristallisée dans l'alcool diluée. Les températures de fusion des cristaux insolubles et des cristaux solubles dans la soude ont été déterminées simultanément; les premiers se décomposaient à 221-222°, et les seconds à 219-220°. Cet essai montre incontestablement la nature de la substance, qui a des propriétés acides très prononcées.

La substance cristalline desséchée à 100° a été titrée avec la potasse caustique (titre de KHO = 0,00575); pour une forte coloration de 0gr,1160 de substance en solution alcoolique diluée on a employé 5cc,1 de KHO.

Trouvé : KHO 0/0, 25,27. — Calculé pour $C^9H^{10}N^4S$: KHO 0/0, 27,18.

Sel argentique. — Une solution ammoniacale d'$AgNO^3$ est ajoutée à 0gr,3 de la substance cristalline dissoute dans l'ammoniaque dilué tiède. On obtient un précipité gélatineux, difficilement lavable, qu'on lave comme d'habitude à l'ammoniaque diluée, à l'eau, à l'alcool et à l'éther et qu'on sèche au dessiccateur. Il donne un sel, qui a l'aspect de corne et dont l'analyse donne les résultats suivants :

0gr,1746 de sel ont donné 0gr,0680 d'Ag. — Trouvé : Ag 0/0, 33,19. — Calculé pour $C^9H^9N^4SAg$: Ag 0/0, 34,50.

Acétylation du triazol. — 0gr,4 de la substance cristalline sont chauffés à l'ébullition pendant peu de temps avec 4 cc. d'anhydride acétique; l'excès d'anhydride est éliminé par dilution dans l'eau et les cristaux formés recristallisés dans l'alcool; ces cristaux commençaient à se liquéfier à 170° et devenaient liquide à 184-185°. L'analyse de cette substance donne :

0gr,1208 de substance donne 0gr,1122 $BaSO^4$. — Obtenu : S 0/0, 12,75. — Calculé pour $C^9H^9N^4S(COCH^3)$ ou $C^{11}H^{12}N^4SO$: S 0/0, 12,90.

Les résultats de l'analyse indiquent la présence du dérivé monoacétylé du 3-ortho-tolyle-imino-thio-urazol.

Une solution de ce triazol, par chauffage avec une solution chlorhydrique de chlorure du platine, devient foncée et donne un précipité noir.

Une solution avec l'acétate de plomb ne donne pas de précipité. Une solution d'iode, d'une solution alcaline de K^3FeCy^6 et de H^2O^2 produisent leur effet habituel.

Action de la méta-toluidine
sur la monophénylhydrazodithiodicarbonamide.

Essai 1. — A été fait avec 5 gr. de monophénylhydrazodithiodicarbonamide et 16 gr. de toluidine. Le mélange est chauffé pendant

2 h. sur une plaque d'amiante et avec refroidissement à l'air. NH^3 et H^2S se dégageaient comme d'habitude. Le produit de la réaction a été traité comme d'habitude. On obtient 4gr,1 de résine d'un jaune clair, et on récupère 11gr,6 de méta-toluidine qui n'était pas entrée en réaction. La solution aqueuse filtrée a déposé 1gr,4 de petites verrues d'un jaune clair.

Essai 2. — 10 gr. de monophénylhydrazodithiodicarbonamide et 25gr,5 de méta-toluidine fraîchement fractionnée sont chauffés pendant 1 h. 1/2. On récupère 18 gr. de méta-toluidine et 7gr,8 d'un produit résineux. Une solution alcoolique de la résine traitée par une solution alcoolique de potasse caustique donne au premier moment une couleur verte, qui devient violette et enfin rouge foncé ; le chauffage produit une couleur jaune paille, qui, en refroidissant, devient de nouveau d'un rouge cerise foncé.

Le produit brut des 2 essais après traitement au chloroforme (qui en extrait une résine brune) donne 2gr,7 d'une masse cristalline incolore, qui se dissout facilement dans la solution alcoolique, dans laquelle elle a été cristallisée. Des aiguilles fines se forment, qui, au cours de la détermination du point de fusion, se contractent vers 245° et fondent en se décomposant à 247-249°.

Par dessiccation à 100°, 1gr,0390 de substance a perdu 0gr,0853 H^2O ou H^2O 0/0, 8,21.

La détermination de S dans le produit sec d'après Asbot a donné :

0gr,1520 de substance donne 0gr,1714 $BaSO^4$. — Trouvé : 0/0, 15,48. La détermination de C et de H d'après Karasco-Plancher dans le produit sec a donné les résultats suivants : I. 0gr,1384 de substance ont donné 0gr,2626 CO^2 et 0gr,0578 H^2O. — II. 0gr,1342 de substance ont donné 0gr,2556 CO^2 et 0gr,0562 H^2O. — Trouvé : I. C 0/0, 51,74 et H 0/0, 4,64. — II. C 0/0, 51,94 et H 0/0, 4,65. — Calculé pour $C^9H^{10}N^4S + H^2O$: H^2O 0/0, 8,03. — Calculé pour $C^9H^{10}N^4S$: C 0/0, 52,43; H 0/0, 4,85 et S 0/0, 15,53.

Détermination du poids moléculaire du produit sec dans le phénol ($K = 72$) :

I. — Pour 0gr,1690 de substance l'abaissement était de 0°,359 dans 16gr,2 de phénol. — II. Pour 0gr,2309 de substance l'abaissement était de 0°,493 dans 16gr,2 de phénol. — Trouvé : I. 209,2. — II. 208,1. — Calculé pour $C^9H^{10}N^4S$: 206.

Titrage par KOA (titre = 0gr,00575) avec la phénolphtaléine. Substance cristalline : 0gr,1328; employée 5cc,4 de KHO jusqu'à coloration distincte. — Trouvé : KHO 0/0, 23,38. — Calculé pour $C^9H^{10}N^4S$: KHO 0/0, 27,18.

Les cristaux, obtenus des solutions-mères de la substance cristalline avec le P. de F. à 247-249°, ont donné dans l'ammoniaque, comme d'habitude, un sel argentique qui avait l'aspect d'un précipité gélatineux jaunâtre. Ce précipité a été traité comme d'habitude, séché dans un dessiccateur et analysé.

Les résultats de l'analyse sont :

I. — 0gr,1826 de sel ont donné 0gr,0700 Ag. — II. 0gr,1748 de sel ont donné 0gr,0665 Ag. — Trouvé : I. Ag 0/0, 38,33. — II. Ag 0/0, 38,04 — Calculé pour $(C^9H^9N^4S.Ag)^4.AgNO^3$: Ag 0/0, 37,97.

Les résultats de l'analyse indiquent que le produit obtenu est le 3-méta-tolyl-imino-thio-urazol. Une solution alcaline de cette

substance cristalline dans une solution saturée de K^3FeCy^6 prend, comme il était indiqué plus haut, une coloration orange, qui devient le lendemain rouge cerise. Une solution alcoolique diluée de cette substance donne avec une solution de $HgCl^2$ un précipité blanc, qui ne se dissout pas à l'ébullition.

Action de la para-toluidine sur la monophénylhydrazodithiodicarbonamide.

Essai. — Un mélange de 10 gr. de monophénylhydrazodithiodicarbonamide et de 25 gr. de para-toluidine (pure Kahlbaum) est chauffé dans une petite fiole avec un réfrigérent à air pendant 1 h. 1/2. On obtient une solution limpide. La réaction suit son cours ordinaire et le mélange obtenu est traité à la vapeur d'eau. 16gr,5 de para-toluidine ont été récupérés et 9gr,3 d'une résine jaune clair. La solution aqueuse filtrée dépose en refroidissant un produit cristallin en forme de petites verrues, en quantité de 1gr,7. On ajoute 0gr,8 de la poudre blanche cristalline, séparée de la résine par $CHCl^3$, dans lequel elle est insoluble. Ce mélange est encore extrait au chloroforme et l'on a 2gr,3 d'une substance cristalline qui a été recristallisée une fois dans l'alcool dilué; des cristaux rhombiques ont été obtenus, qui se décomposaient à 263-264°.

La solution alcoolique de la substance résineuse dans la solution alcoolique de potasse caustique devient au premier moment, à froide verte, passant très vite à une couleur rouge-cerise foncé. Cette couleur disparaît à l'ébullition et la solution limpide devient d'un jaune paille, mais au refroidissement la solution reprend sa couleur. La résine forme avec un peu d'alcool une solution épaisse transparente d'un beau rouge écarlate.

Les eaux-mères incolores et limpides évaporées au B.-M. laissent 0gr,9 d'un produit résineux, qu'on traite comme d'ordinaire à l'acétone, à froid, et on obtient une petite quantité d'une substance cristalline, qui n'a pas été recristallisée et qui se décomposait à 258-286°.

Après dessiccation à 100° C du produit cristallin F. 263-264°, on a obtenu les résultats suivants :

1gr,3480 de substance ont perdu 0gr,0326 H^2O ou H^2O 0/0, 2,24. — Calculé pour $C^9H^{10}N^4S.H^2O$: H^2O 0/0, 8,03.

Détermination de S (d'après Asbot). — 0gr,1714 de la substance ont donné 0gr,1927 $BrSO^4$. — Trouvé : S 0/0, 15,43.

Détermination de C et H (d'après Karasco Plancher). — I. 0gr,1595 de la substance ont donné 0gr,2986 CO^2 et 0gr,0598 H^2O. — II. 0gr,1370 de la substance ont donné 0gr,0547 H^2O. — Trouvé : I. C 0/0, 51,05; H 0/0, 4,17. — II. H 0/0, 4,44. — Calculé pour $C^9H^{10}N^4C$: C 0/0, 52,43; H 0/0, 4,85; S 0/0, 15,43.

Titrage de cette substance (titre de KHO = 0gr,00575). — Subst., 0gr,1194. Employé 4cc,2 de KHO jusqu'à coloration faible de la phénolphtaléine et 5 cc. KHO jusqu'à coloration forte. — Trouvé : pour coloration faible KHO 0/0, 22,26 et pour coloration forte KOH 0/0, 24,08. — Calculé pour $C^9H^{10}N^4S$: KHO 0/0, 27,18.

Tous ces chiffres montrent que la substance obtenue est le 3-paratolyl-imino-thio-urazol (3-tolyl-amino-5-thio-1.2.4-triazol).

Un sel argentique de cette substance a été préparé en solution ammoniacale. Ce sel a été lavé seulement à l'ammoniaqne dilué et à l'eau chaude. Après dessiccation une poudre grise a été obtenue et analysée :

0gr,2229 de substance ont donné 0gr,0976 Ag. — Trouvé : Ag 0/0, 43,78. — Calculé pour $C^9H^9N^4SAg^3.2AgNO^3$: Ag 0/0, 42,22.

Acétylation. — 0gr,4 de la substance ont été chauffés à l'ébullition pendant quelque temps avec $(CH^3CO)^2O$: le mélange a été traité ensuite de la manière habituelle. Le produit brut de la réaction a donné après recristallisation de petits cristaux blancs, qui suintent près de 172° et fondent en un liquide limpide à 191-192°. De l'eau-mère on a obtenu par cristallisation des cristaux avec le P. de F. et de décomposition à 267-268°, cette température correspond au produit initial.

La détermination de S dans la substance avec la température de F. 191-192° a donné les résultats suivants :

0gr,1339 de la substance ont donné 0gr,1206 $BaSO^4$. — Trouvé : S 0/0, 12,36. — Calculé pour $C^9H^8N^4S(COCH^3)$ ou $C^{11}H^{12}N^4SO$: S 0/0, 12,90.

Toutes ces données confirment qu'on a obtenu le dérivé monoacétylé du 3-para-tolyl-imino-thio-urazol. La solution alcoolique diluée de ce thio-urazol donne avec une solution de $PtCl^2$ un précipité orange, qui brunit par chauffage de la solution. Avec une solution de $HgCl^2$ des flocons se forment, qui ne se dissolvent pas par chauffage. Les solutions de I et de K^3FeCy^6 dans une solution alcaline réagissent comme avec les autres triazols.

Action de la xylidine (1 : 3 : 4)
sur la monophénylhydrazodithiodicarbonamide.

Essai 1. — 5 gr. de monophénylhydrazodithiodicarbonamide sont chauffés à l'ébullition pendant 2 h. avec 15 gr. de xylidine (1 : 3 : 4) fraîchement fractionnée et bouillant à 211-212°. Dès le commencement de l'ébullition du liquide un fort dégagement d'H^2S et de NH^3 se produit. Après traitement habituel du mélange par la vapeur d'eau, 11 gr. de xylidine ont été récupérés, ainsi que 5 gr. d'une substance résineuse d'un rouge orange et seulement 0gr,6 d'un précipité brun cristallin et très fin.

Essai 2. — Dans le second essai, le même procédé a donné relativement les mêmes quantités des produits de réaction. Une solution de la résine dans l'alcool donne avec une solution alcoolique de KHO, une coloration d'un vert foncé qui vire au jaune. Cette couleur disparaît au chauffage et réapparaît au refroidissement.

Le produit cristallin brut, obtenu de 2 esssais en quantité de 1gr,3. a été traité par une petite quantité de $CHCl^3$; dans une quantité plus considérable de $CHCl^3$ le produit sec se dissout totalement. La masse cristalline de 0gr,5 a été recristallisée dans l'alcool, en formant de petits cristaux rhomboédriques. Ces cristaux suintent vers 196° et fondent à 203-204°.

Pour enlever à ce produit son eau de cristallisation, il a été séché à 100°.

0gr,1132 de substance ont perdu 0gr,0142 d'H^2O. — Trouvé : H^2O 0/0.

12,54. — Calculé pour $C^{10}H^{12}N^4S + H^2O$: H^2O 0/0, 7,56 et $C^{10}H^{12}N^4S + 2H^2O$: H^2O 0/0, 14,06.

Il s'en suit que la quantité d'eau de cristallisation correspond à deux molécules, dont la seconde est probablement la moins stable.

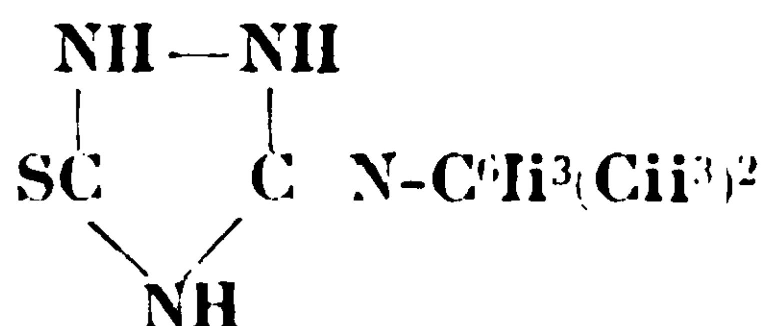
La détermination de S d'après Asbot dans la substance sèche a donné :

0gr,0990 de substance a donné 0gr,1050 de $BaSO^4$. — Trouvé : S 0/0, 14,56.

Détermination de C et H dans la substance sèche :

0gr,1263 de la substance ont donné 0gr,2576 CO^2 et 0gr,0666 H^2O. — Trouvé : C 0/0, 55,62 ; H 0/0, 5,86. — Calculé pour $C^{10}H^{12}N^4S$: C 0/0, 54,54 ; H 0/0, 5,45 ; S 0/0, 14,54.

Ces données confirment que la substance est un 3-xylyl-imino-thio-urazol (xylidino-thio-urazol) et d'après ce que nous avons dit dans l'introduction, il faut lui attribuer la structure suivante :



Après l'évaporation sur un bain-marie des eaux-mères limpides, provenant de la substance cristalline, il est resté 1gr,8 d'une substance épaisse, imprégnée de cristaux. La partie liquide de ce produit a été extraite par l'acétone et 0gr,3 d'une masse cristalline ont été obtenus, qui se dissolvaient facilement dans l'eau et mal dans l'alcool. Après une recristallisation dans une solution alcoolique diluée des cristaux ont été obtenus, qui ne fondaient pas au-dessus de 370°.

Préparation de la mono-ortho-tolyl-hydrazo-dithiodicarbonamide.

L'ortho-tolyl-hydrazodithiodicarbonamide, nécessaire pour le travail suivant, a été préparée de la manière suivante : 7gr,5 de thiosemicarbazide ont été dissous dans 30 cc. d'eau chaude. On y ajoute 10 cc. d'alcool avec 15 gr. d'isosulfocyanate d'ortho-tolyle. Quand on chauffe le mélange à l'ébullition, les premiers cristaux apparaissent au bout d'une 1/2 heure, et ensuite toute la masse cristallise en granules. On obtient 18gr,5 de cristaux secs et légers. Ces cristaux se dissolvaient bien à chaud dans l'alcool, moins bien dans l'eau. La recristallisation de cette substance dans l'alcool a donné des cristaux fins, légers, plats, avec des reflets de nacre; ces cristaux se décomposaient à 168-170° pendant la détermination de la température de fusion. Un second essai avec les mêmes quantités de substances primaires et dans les mêmes conditions a donné moins du produit brut secondaire.

La détermination du soufre dans ce produit a donné les résultats suivants :

I. — 0gr,2241 de substance ont donné 0gr,4252 BaSO. — Trouvé I. S 0/0, 26,05. — II. 0gr,2450 de substance ont donné 0gr,4618 BaSO. — Trouvé : II. S 0/0, 25,88. — Calculé pour $C^9H^{12}N^4S^2$: S 0/0, 26,66.

Réaction entre l'o-tolyl-hydrazodithiodicarbonamide et l'aniline.

Essai 1. — 5 gr. d'ortho-tolyl-hydrazodithiodicarbonamide et 15 gr. d'aniline fraîchement préparée sont chauffés pendant 2 h. 20 dans les conditions ordinaires. On a constaté, comme dans les autres essais, le dégagement de NH^3 et de H^2S. Le mélange est ensuite entraîné à la vapeur et 10^{gr},6 d'aniline ont été récupérés. En filtrant la solution-mère aqueuse chaude on obtient un volumineux précipité cristallin blanc, qui consiste en gros agrégats sphériques. La substance résineuse insoluble pesait 1^{gr},8. Le résidu cristallin léger et sec pesait 2 gr.

Essai 2. — La seconde fois on a obtenu avec 10 gr. d'hydrazide et 25 gr. d'amine, dans les mêmes conditions, 3^{gr},5 de substance cristalline légère et sèche, ainsi que 4^{gr},5 de résine d'un jaune clair, et on a récupéré 21^{gr},3 d'aniline.

Une solution alcoolique de la résine dans une solution alcoolique de potasse caustique donne à froid, au début, une couleur vert émeraude, qui vire au vert foncé et finalement au rouge framboise. Quand on chauffe le mélange il se décolore, mais redevient rouge framboise au refroidissement.

5^{gr},5 de la substance cristalline brute (résultats de 2 essais) ont été traités au chloroforme et les 4^{gr},2 récupérés ont été recristallisés dans l'alcool dilué. On a obtenu des aiguilles transparentes, qui se décomposent à 258-260°.

L'eau-mère aqueuse provenant de la cristallisation des 2 essais a été évaporée au bain-marie. Elle laisse comme résidu une huile épaisse, dont au repos une masse cristalline de 1^{gr},7 d'une teinte brunâtre se sépare. De cette masse on a extrait avec l'acétone 0^{gr},2 d'une substance cristalline. Cette substance a été purifiée d'abord dans l'eau et puis récupérée de cette solution par l'alcool. Cette substance ne se décompose pas au delà de 370°.

Analyse de la substance fondant à 258-260°.

Détermination de l'eau. — 0^{gr},7232 de la substance ont perdu à 110° 0^{gr},0621 H^2O. — Trouvé : H^2O 0/0, 8,59. — Calculé pour $C^8H^8N^4S + H^2O$ H^2O 0/0, 8,57.

Détermination de S dans le produit sec d'après Asbot. — I. 0^{gr},17[illegible] de substance ont donné 0^{gr},2144 $BaSO^4$. — Trouvé : I. S 0/0, 16,45. — II. 0^{gr},1[illegible] de substance ont donné 0^{gr},1765 $BaSO^4$. — Trouvé : II. S 0/0, 16,49.

Détermination de C et de H dans le produit sec d'après Karasco-Plancher. — I. 0^{gr},1346 de substance ont donné 0^{gr},2500 CO^2 et 0^{gr},0593 H^2O. — II. 0^{gr},1352 de substance ont donné 0^{gr},2478 CO^2 ; 0^{gr},0519 H^2O. — Trouvé : I. C 0/0, 50,65 ; H 0/0, 4,89. — II. C 0/0, 49,98 ; H 0/0, 4,26. — Calculé pour $C^8H^8N^4S$: C 0/0, 50,00 ; H 0/0, 4,16 ; S 0/0, 16,67.

Titrage de la substance cristalline contenant de l'eau de cristallisation :

Pour 0^{gr},1244 de substance on a employé 4^{cc},7 de KHO jusqu'à faible coloration de la phénolphtaléine et 5 cc. de KHO jusqu'à une coloration forte. (Titre de KHO = 0,00575). — Trouvé : Pour coloration faible, KHO 0/0, 21,72 pour coloration forte ; KHO 0/0, 23,11. — Calculé pour $C^8H^8N^4S + H^2O$: On emploie KHO 0/0, 26,66.

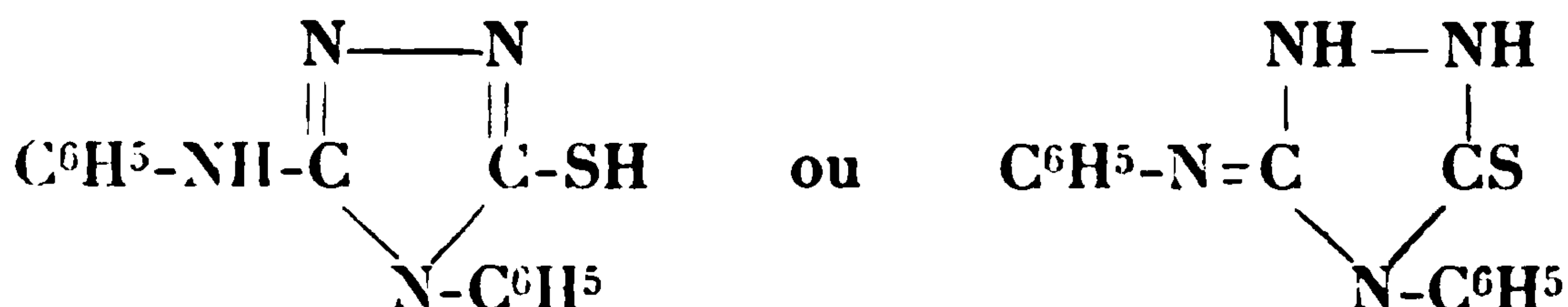
En traitant la substance cristalline brute au chloroforme on a obtenu un extrait qui se solidifiait après élimination du chloro-

forme en formant une masse cristalline. Après recristallisation de cette masse dans l'alcool on obtint de grands cristaux transparents, ayant la température de décomposition de 203-204°. Un mélange de cette substance en quantités égales avec la substance à t. de f. 204-205°, obtenue par action de l'aniline sur la diphényldithiodicarbonamide (15), fondait également à 204-204°,5. Les mêmes résultats ont été obtenus quand on faisait fondre un mélange en parties égales de la substance à t. de f. 203-204°, avec la substance obtenue antérieurement par réaction de la monophénylhydrazodithiodicarbonamide et l'aniline (16) (cette substance se décomposait à 201-202°) : le mélange fondait avec décomposition à 203-204°.

La détermination de S dans le produit une fois cristallisé a donné les résultats suivants :

0gr,1520 de substance ont donné 0gr,1217 $BaSO^4$. — Trouvé : S 0/0, 10,99. — Calculé pour $C^{14}H^{12}N^4S$: 11,94.

Il s'ensuit nettement, que dans tous les cas la substance était identique et que la différence dans la température de fusion dépend probablement non seulement du degré de sa pureté, mais aussi de la vitesse de chauffage. Cette substance correspond entièrement au 4-phényl-3-anilido-5-thio-1.2.4-triazol de M. E. Fromm (17) (t. de f. 207°) et au phényl-anilino-thio-urazol de F. Arndt (18) et E. Milde (t. de f. 205°) ayant la structure suivante :



Tous les résultats d'analyses, cités ci-dessus, ainsi que les propriétés et la température de fusion de 259-200° confirment l'identité du produit obtenu et de la substance, obtenue antérieurement par action directe d'aniline sur l'hydrazodithiodicarbonamide ou sur la monophénylhydrazodithiodicarbonamide (19).

Au cours de la détermination simultanée des t. de f. des mélanges en parties égales de chacune des substances mentionnées ci-dessus avec la substance, obtenue par réaction entre l'aniline et l'orthotolyl-hydrazodithiodicarbonamide, le mélange contenant la première substance fondait en se décomposant à 261-263°, et le mélange contenant la deuxième — à 261-262°; ainsi la structure du nouveau produit correspond au 4-phényl-imino-thio-urazol.

Avec une solution iodique cette substance donne, comme d'habitude, un précipité brun ; le peroxyde d'hydrogène n'a pas d'effet sur sa solution alcaline.

Une solution de la substance dans l'alcool dilué donne avec une solution de chlorure de platine une solution transparente orange, qui se trouble très vite, devient plus foncée et précipite à l'ébulli-

(15) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 649.
(16) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 649.
(17) *Lieb. Ann.*, t. **433**, . 12.
(18) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **31**, p. 164.
(19) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **41**, p. 648.

tion un résidu noir. En présence d'acide chlorhydrique se produisent les mêmes phénomènes. Avec une solution d'acétate de plomb il n'y a pas de précipité, avec $HgCl^2$ un précipité se forme, ayant l'aspect du fromage blanc. Ce résidu se dissout partiellement à l'ébullition, mais se précipite de nouveau au refroidissement.

Analyse de la substance P. F. 300°.

Cette substance a été obtenue antérieurement par M. F. Arndt (20) sous le nom d'imino-thio-urazol avec la température de décomposition de 303°, d'après plusieurs méthodes; ensuite je l'avais obtenue aussi et je l'ai décrite sous le nom de 1-hydro-5-amino-2-thio-1.24-triazol (ou 1.2-dihydro-3-amino-5-thio-1.2.4-triazol) (21). Il s'ensuit de mes mémoires antérieurs et du présent mémoire que j'ai obtenu ce produit comme un produit secondaire au cours de presque toutes les réactions entre les amines et l'hydrazodithiodicarbonamide et ses dérivés, analysées et décrites dans mes articles.

Pour comparer soigneusement ces produits, j'ai préparé un produit d'après les indications de F. Arndt à partir de l'hydrazodithiodicarbonamide et de potasse caustique; la substance, cristallisée dans l'eau, était précipitée en forme de petits cristaux, qui fondaient en se décomposant à 298-299° et simultanément un mélange de cette substance avec les miens, en parties égales, à 295-296°.

Une solution aqueuse de l'imino-thio-urazol, préparé d'après Arndt, ajoutée à froid au chlorure de platine devient orange, se trouble ensuite et précipite au repos un résidu orange. Si on chauffe ce mélange, on obtient un résidu brun en grande quantité.

Pour faire des comparaisons j'ai préparé aussi des sels d'argent de ma substance, en solutions acides et alcalines.

La substance à P. de F. 300° en solution d'acide acétique dilué donne avec un excès de solution d'$AgNO^3$ un précipité gélatineux jaune paille (avec défaut de $AgNO^3$ on obtient un précipité blanc). On lave bien ce précipité à l'eau acidulée d'acide acétique, ensuite à l'eau et enfin à l'alcool et à l'éther. Ce précipité ne se dissout pas dans les solvants habituels. L'analyse du sel, desséché dans un dessiccateur, a donné les résultats suivants :

0gr,2858 de substance donne 0gr,1633 d'Ag. — Trouvé : Ag 0/0, 57,14. — Calculé pour $(C^2H^3N^4SAg)^2.3AgNO^3$: Ag 0/0, 56,48.

Une solution ammoniacale d'$AgNO^3$ donne avec une solution ammoniacale d'urazol un précipité jaune, qui a été bien lavé et séché dans un dessiccateur. Son analyse donne les résultats suivants :

0gr,1669 de substance ont donné 0gr,1084 Ag. — Trouvé Ag 0/0, 64,94. — Calculé pour $C^2H^3N^4SAg$: Ag 0/0, 48,43; calculé pour $C^2H^2N^4SAg^2$: Ag 0/0, 65,45.

Préparation du sel de platine. — On ajoute à une solution aqueuse chauffée de 0gr,1 de la substance, 0gr.5 de $PtCl^4$, en solution

(20) *D. ch. G.*, 1921, t. **54** p. 2099.
(21) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **41**, p. 653.

aqueuse également. Le mélange devient foncé et opaque et précipite au repos un résidu, qu'on filtre après refroidissement, et lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Une poudre à l'aspect de poudre de café est obtenue, qu'on analyse.

0gr,1377 de substance ont donné 0gr,0646 de Pt. — Trouvé : Pt 0/0 46,91. — Calculé pour $(C^2H^4N^4S.HCl)^2PtCl^4$: Pt 0/0, 30,37; calculé pour $(C^4H^2N^4S)PtCl^3$: Pt 0/0, 46,82.

La présence de chlore dans ce platinate a été prouvée par fusion avec un mélange de NaO^2 et de Na^2CO^3, l'acidification de la masse dissoute par HNO^3 et addition de $AgNO^3$.

En outre, ma substance, dissoute dans l'ammoniaque, diluée et additionnée d'une solution concentrée de K^3FeCy^6, donne une coloration cerise foncée, ce qui correspond exactement à l' « azo-réaction de Arndt » pour l'imino-thio-urazol. Tout ce qui a été énoncé ci-dessus prouve l'identité des substances de P. de F. 300° et 303°.

Analyse de la substance qui ne fond pas au-dessus de 370°

En outre le l'imino-thio-urazol j'ai obtenu dans plusieurs cas comme produit secondaire une substance, qui au cours de la détermination de la température de fusion ne fondait pas au-dessus de 370°. Je fais suivre ici l'exposé de toutes les données qui prouvent sa liaison avec l'imino-thio-urazol.

Préparation du sel argentique dans une solution alcaline. — A une solution chaude de cette substance dans l'ammoniaque dilué on ajoute un excès de solution ammoniacale d'$AgNO^3$: un précipité jaune canari se forme, qu'on lave bien à l'ammoniaque diluée tiède, ensuite à l'alcool et à l'éther. Ce résidu se laisse facilement filtrer et laver. Après l'avoir séché dans un dessiccateur on obtient un sel brun qu'on analyse :

0gr,0912 de substance ont donné 0gr,0590 Ag. — Trouvé : Ag 0/0, 64,69. — Calculé pour $(C^2H^2N^4SAg^2)^x$: Ag 0/0, 65,45.

Mais si on traite une solution aqueuse de la substance qui ne fond pas au-dessus de 370°, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, par un excès de solution de nitrate d'argent, on obtient un précipité jaune canari, qui se filtre facilement. Ce résidu est bien lavé sur le filtre à l'eau, à l'alcool et à l'éther, ensuite séché dans un dessiccateur à l'anhydride phosphorique et son analyse donne :

0gr,1837 de substance ont donné 0gr,1017 Ag. — Trouvé : 0/0, 55,36.

Le titrage de cette substance par la potasse caustique en présence de phénolphtaléine a donné les résultats suivants :

I. — Pour 0gr,1267 de substance on a employé 1cc,1 jusqu'à coloration faible de phénolphtaléine. — II. — Pour 0gr,1267 de substance on a employé 1cc,1. — Calculé pour $(C^2H^4N^4S)^x$: KHO 0/0), 48,27 (pour 1 mol. : 1 mol). — Trouvé : KHO 0/0. 4,99.

D'après ces résultats on peut compter 1 mol. de KHO par 1 mol. de substance et calculer l'équivalent de la substance, ce qui fait 1121,8.

coloration rouge vert des solutions concentrées et vert clair dans les solutions diluées.

On voit d'après ce tableau que tous les dérivés de thio-urée, les cycliques ainsi que les dérivés à chaînes ouvertes, n'ont donné à cet essai qu'une coloration verte plus ou moins intense de la solution.

Conclusions générales.

1. — Les réactions entre les amines aromatiques et l'hydrazodithiodicarbonamide et ses dérivés, ont donné, dans tous les cas analysés, seulement les dérivés du triazol (ou bien urazol), ce qui correspond à l'opinion exprimée par M. F. Arndt, que dans un milieu alcalin se forment les substances de caractère acide.

2. — Ces dérivés du triazol possèdent un hydrogène acide du caractère mercaptan et un hydrogène alcalin dans le groupe imino (ou plutôt amphotère) ; ceci est prouvé par la formation des sels monométalliques, des dérivés monoacétylés et des dérivés benzyliques doubles de ces dérivés, ainsi que par la réaction de Reinboldt. Le caractère chimique de ces triazols est amphotère : ils se dissolvent dans les alcalis et dans les acides, en formant des combinaisons instables ; on n'a pas réussi à isoler leurs sels des acides minéraux, et leurs sels alcalins se décomposent par l'acide carbonique. On voit aussi leur caractère d'acides faibles du fait que le titrage par un alcali en présence de la phénolphtaléine ne peut jamais être mené au bout, à cause d'une forte hydrolyse du sel formé.

3. — Les sels argentiques sont monométalliques, mais ils ont une forte tendance à former divers sels complexes selon les conditions de leur préparation, ce qui correspond au caractère aminoacide de ces urazols et aussi aux propriétés de la thio-urée et de ses dérivés, qui ont tendance à former des sels complexes.

4. — Il est fort probable que les vrais chloroplatinates ne se forment pas du tout, mais qu'on obtient des combinaisons instables, du genre des sels complexes. Il est probable que telles sont aussi leurs combinaisons avec le mercure.

5. — Toutes ces combinaisons, sans exception, donnent, en solution alcaline, avec une solution saturée de K^3FeCy^6, d'abord une coloration jaune, ensuite au repos une coloration cerise foncée ; c'est l'« azo-réaction de Arndt ». Il est évident, que le groupe hydrazo qui n'existe pas au début, se forme au repos sous l'action de l'alcali par isomérisation d'une forme tautomère dans une autre. L'hydrazo-combinaison est ensuite oxydée par le K^3FeCy^6 et forme une azo-combinaison.

6. — La substance avec le P. de F. 300° est incontestablement l'imino-urazol, dont toutes les propriétés acides et alcalines sont plus prononcées que celles de ses dérivés. Avec le nitrate d'argent elle forme aussi des sels complexes. La substance elle-même a été obtenue dans les réactions que j'ai étudiées, seulement comme produit secondaire, mais non intermédiaire.

7. — La substance qui ne fond pas au-dessus de 370° est un produit de condensation de l'imino-thio-urazol, qui garde aussi ses

partie son caractère. L'absence de l'azo-réaction montre que la forme hydrazo ne peut pas se produire ici grâce à la structure d'une nouvelle molécule. La grandeur de la molécule de cette substance ne peut pas être considérée comme exactement établie.

(Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut de l'Instruction Publique (ancienne Université). Kief, septembre 1928-1929.

N° 86. — Sur une méthode quantitative d'analyse spectrale; par M. Pierre URBAIN.

(13.6.1930.)

MM. Jolibois et Bossuet ont présenté à la Société Chimique, le 6 juillet 1925, une méthode de recherche des traces d'or par la spectrographie; en mars 1928, MM. Bayle et Amy ont exposé un important travail dans lequel les résultats de leurs prédécesseurs sont étendus à un grand nombre d'éléments.

Le principe de la méthode employée par ces savants est le suivant : on provoque le dépôt électrolytique des métaux à rechercher sur des baguettes ou des fils d'un métal ne présentant aucune raie pouvant se superposer à une raie ultime du métal recherché. L'électrolyse terminée, on monte le fil ou la baguette sur un éclateur à étincelle placé devant la fente d'un spectrographe. Le spectre obtenu, on dénombre les raies appartenant au métal recherché : les raies ultimes apparaissent naturellement pour les quantités les plus faibles et l'attention se porte de préférence sur elles. La comparaison avec des spectres obtenus à partir de solutions de concentration connue permet de déterminer la quantité de métal qui a été introduite dans la cuve à électrolyse.

Cette méthode est extrêmement sensible. mais sa précision quantitative est limitée. En effet, en ce qui concerne l'or, le nombre des raies apparues est le même pour toutes les quantités de ce métal comprises entre 2 millièmes et 2 dixièmes de milligramme, ce qui correspond à une variation de 1 à 100. On est alors obligé de recourir à une appréciation empirique de l'intensité des raies : or l'examen à l'œil nu, à la loupe ou au microscope d'une plaque spectrographique conduit à des erreurs dues aux variations des conditions d'éclairage et pouvant atteindre des valeurs considérables; d'autre part, l'intensité réelle des raies observées dépend d'un grand nombre de facteurs expérimentaux, tels que le régime et la stabilité de l'étincelle électrique, la durée de la pose et du développement, la nature et la température du révélateur, etc., ce qui introduit de nouvelles causes d'erreurs.

Nous avons pensé trouver dans l'emploi du microphotomètre enregistreur une méthode d'appréciation plus rigoureuse de l'intensité des raies observées. Mais cette première amélioration n'exclut pas les erreurs d'ordre photographique. En effet, si l'on soumet des quantités constantes de l'élément recherché à l'électrolyse, puis à l'étincelle, chaque spectre étant fait sur une plaque différente, et si l'on mesure au microphotomètre le noircissement de ces plaques pour une radiation donnée, on constate que les résultats obtenus

ne sont pas constants : ils varient dans la proportion de 25 à 30 0/0 environ. Cette valeur représente l'ordre de grandeur des erreurs photographiques : l'emploi du microphotomètre n'entre que pour 3 à 5 0/0 environ dans ces erreurs.

Nous avons alors introduit dans les cuves à électrolyse des quantités constantes d'un métal présentant des raies sensibles voisines des raies ultimes du métal à rechercher.

On obtient alors, sur la plaque spectrographique, des raies de trois espèces :

1° les raies ultimes du métal recherché :

2° les raies principales du métal de comparaison :

3° les raies des principales impuretés contenues, soit dans la solution à électrolyser, soit dans les électrodes employées : la présence de ces raies ne modifie que fort peu (moins de 3 0/0) l'intensité des raies des deux premiers éléments.

On constitue alors des *doublets*, composés d'une raie du métal recherché et de la raie la plus voisine du métal de comparaison, et l'on étudie les noircissements de ces raies au microphotomètre. On obtient automatiquement une courbe telle que celle de la planche I, où l'on peut observer facilement les *pointes* correspondant à la raie 2676 de l'or, à la raie 2660 de l'argent, utilisé ici comme métal de comparaison, et à plusieurs raies du fer.

Le noircissement de chaque raie est mesuré par la longueur comprise entre la pointe correspondante et une ligne avec laquelle coïnciderait la courbe microphotométrique si la plaque était rigoureusement transparente : mais cette ligne est indéterminée. Au contraire, la *ligne d'opacité totale* est donnée automatiquement par l'origine et la fin de la courbe d'enregistrement : il est donc plus commode de mesurer la longueur comprise entre la pointe et cette ligne parfaitement déterminée, longueur que nous appelons *complément de noircissement* (*fig.* 1).

Il suffit alors de calculer le *rapport* des compléments de noircissement correspondant aux deux raies du doublet étudié : le nombre obtenu est caractéristique de la quantité du métal recherché introduite dans la solution électrolysée, *puisque la quantité de métal de comparaison déposé simultanément est constante.*

L'erreur se trouve ainsi réduite à celle qui peut provenir, soit des quantités de métaux restées en solution, soit de l'emploi du microphotomètre. De nombreux essais montrent que cette erreur ne dépasse qu'exceptionnellement 6 à 7 0/0 : il est donc possible d'effectuer par ce moyen des microdosages dont les résultats puissent être garantis à 10 0/0 près, à condition d'avoir établi, pour chaque métal à doser, une *courbe d'étalonnage* représentant la variation relative du doublet étudié en fonction des quantités de métal introduites dans la solution.

On substitue donc, comme on voit, une mesure relative à une mesure absolue, en éliminant un assez grand nombre de causes d'erreurs.

Nous avons appliqué ce principe au microdosage de l'or et de l'argent. Nous allons exposer ici les résulats relatifs au premier de ces deux éléments.

PLANCHE I. — Spectogramme et microphotogramme du doublet Au 2676-Ag 2660.

Au 2676....

Ag 2660....

PLANCHE II. — Batterie de cuves à microélectrolyse.

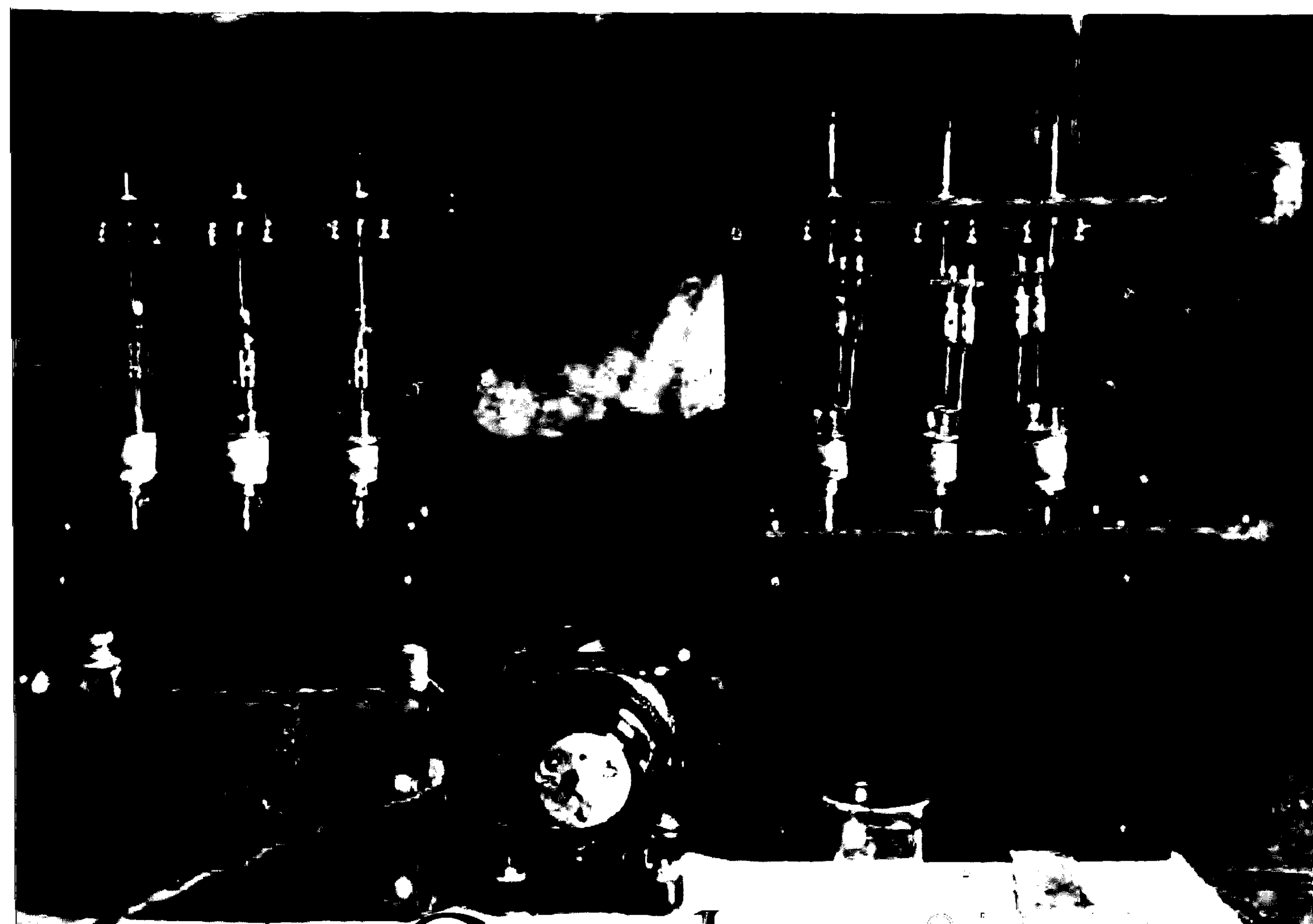
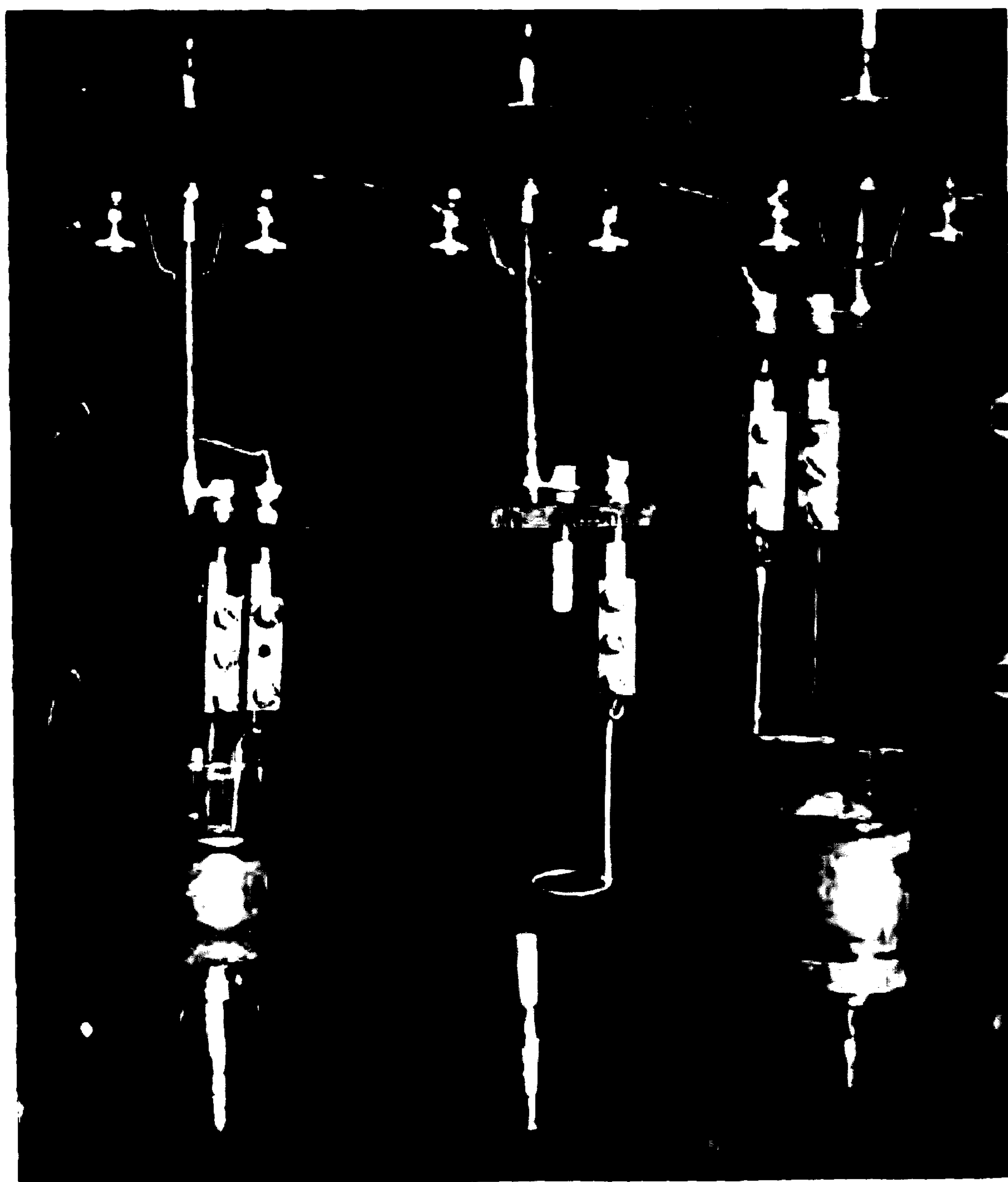


PLANCHE III. — Détails de l'appareil.



On prépare une solution titrée d'aurocyanure de potassium renfermant approximativement 0mgr,01 d'or par centimètre cube, et l'on prélève sur cette solution des volumes tels qu'on obtienne une série correspondant aux quantités d'or suivantes, exprimées en millièmes de milligramme :

1, 2, 5, 10, 20, 50, etc.

A chacun de ces prélèvements, on ajoute un volume constant d'une solution titrée d'argentocyanure de potassium renfermant 0mgr, 1 d'argent par centimètre cube, volume correspondant, par exemple, à 50 millièmes de milligramme d'argent. On complète à 2cm³ avec de l'eau distillée, et on ajoute quelques gouttes d'une solution de cyanure de potassium de titre connu, de manière à obtenir une concentration en KCN de l'ordre de $n/10$. L'addition de cet électrolyte a pour but, sinon de supprimer, du moins de diminuer dans une forte mesure les phénomènes d'absorption sur les parois des vases utilisés.

On procède à l'électrolyse des solutions ainsi préparées entre une cathode constituée par une baguette de charbon de 2mm. de diamètre (1) et une anode en fil de platine. La différence de potentiel étant de 3 volts environ, et la surface mouillée de la cathode étant de 20 à 25 millimètres carrés, ce qui correspond à une immersion de 2 à 3 millimètres, l'intensité du courant est de l'ordre de 1 milliampère. Des densités de courant plus élevées provoquent des dépôts de peroxyde d'argent à l'anode et doivent être évitées. Le liquide doit être agité : étant données les dimensions des vases (3 centimètres cubes environ), il est difficile d'y placer un agitateur, ou de faire tourner les électrodes. Le procédé le plus simple consiste à fixer le vase sur un axe vertical tournant à 100 tours-minute: il est commode de disposer d'une batterie comportant plusieurs vases placés côte à côte, le même moteur électrique les faisant tourner simultanément. Les électrodes sont pincées dans des serres-fils facilement démontables et montées sur une plaquette d'ébonite qu'on peut abaisser ou relever à volonté, de manière à immerger les électrodes jusqu'à la profondeur voulue, ou, au contraire, à interrompre le courant sans avoir à craindre une redissolution du dépôt (Pl. II et III).

L'électrolyse est complète après quatre heures : on peut s'assurer qu'elle est terminée en remplaçant l'électrode de charbon portant le dépôt par une électrode neuve, et en prolongeant l'électrolyse pendant une heure. Aucun dépôt ne doit être visible sur la nouvelle électrode.

La première électrode et l'électrode de contrôle sont alors montées sur un éclateur à étincelle, et on fait jaillir celle-ci sous une différence de potentiel de l'ordre de 5 à 10.000 volts, la distance entre les électrodes étant maintenue à 2mm. environ pendant la

(1) Les baguettes utilisées sont celles qui sont couramment employées comme résistances dans les fers à souder électriques. Elles renferment une assez grande proportion d'impuretés et doivent être purifiées avant leur emploi comme électrodes.

pose, qui dure une minute : au bout de ce temps, les baguettes en charbon ont brûlé sur toute la hauteur portant le dépôt électrolytes, et on est assuré que celui-ci est entièrement volatilisé.

Le spectrographe utilisé a été construit par Werlein avant la guerre : il est remarquable par sa luminosité.

On affectue sur la même plaque les six spectres correspondant aux six termes de la série soumise à l'électrolyse, et on développe sans précautions spéciales.

La plaque spectrographique est alors divisée en plusieurs sections correspondant chacune à un *doublet* tel que :

Au........	2676	Ag........	2660	
Au........	2428	Ag........	2438	
Au........	3123	Ag........	3281	etc.

Puis on procède à l'enrégistrement photographique du noircissement des deux raies de chaque doublet, opération qui demande

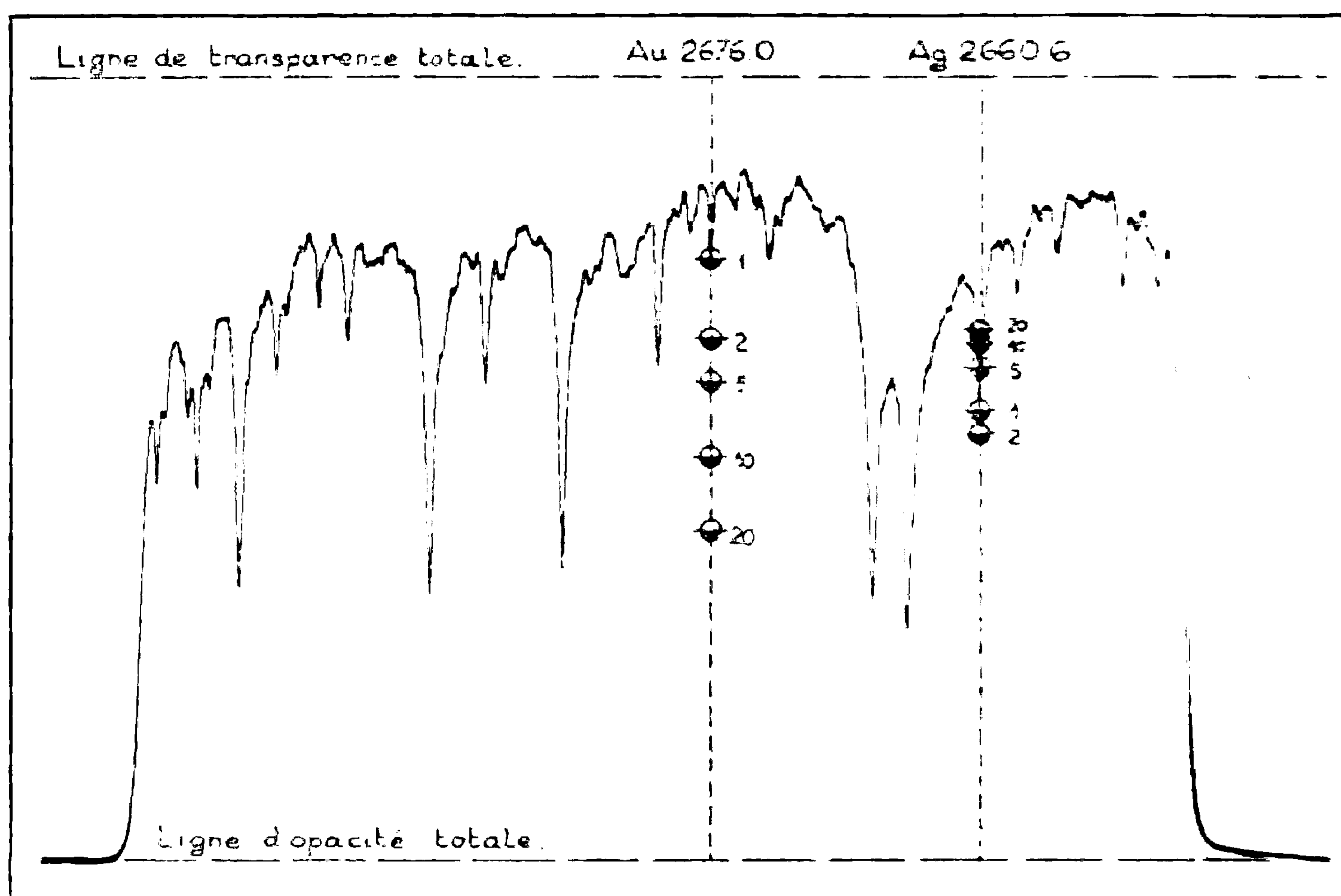


Fig. 1.

deux heures environ pour chaque section d'une plaque portant les six spectres d'une même série. Le microphotomètre enregistreur employé est l'appareil dû à MM. Chalonge et Lambert et construit par M. Bouty.

La figure 1 montre la courbe microphotométrique correspondant à l'électrolyse de 1 millième de milligramme d'or et de 50 millièmes de milligramme d'argent. Le doublet étudié est le doublet Au 2676 — Ag 2660. Nous avons indiqué en outre :

1° la position des pointes pour les autres termes de la même série;

2° la position de la ligne d'opacité totale, qui sert de base au calcul des rapports caractéristiques;

3° la position *hypothétique* de la ligne de transparence totale.

La quantité d'argent étant toujours constante, les nombres qui figurent à droite de chaque pointe de la raie Ag 2660 n'indiquent que la quantité d'or introduite dans la solution électrolysée : ils n'ont donc, en ce qui concerne l'argent, que la valeur d'un numéro d'ordre.

A l'aide de ces données, il est possible de dresser la courbe caractéristique de chaque doublet Au — Ag pour une quantité d'argent égale à 50 millièmes de milligramme : la courbe serait décalée si on avait employé des quantités d'argent égales, par exemple, à 10 ou à 100 millièmes de milligramme. On obtient autant de courbes qu'on a étudié de doublets, et on possède ainsi le moyen de contrôler les résultats donnés par l'étude d'un doublet par ceux donnés par l'étude des doublets voisins.

Nous avons représenté figure 2 une courbe ainsi obtenue, les

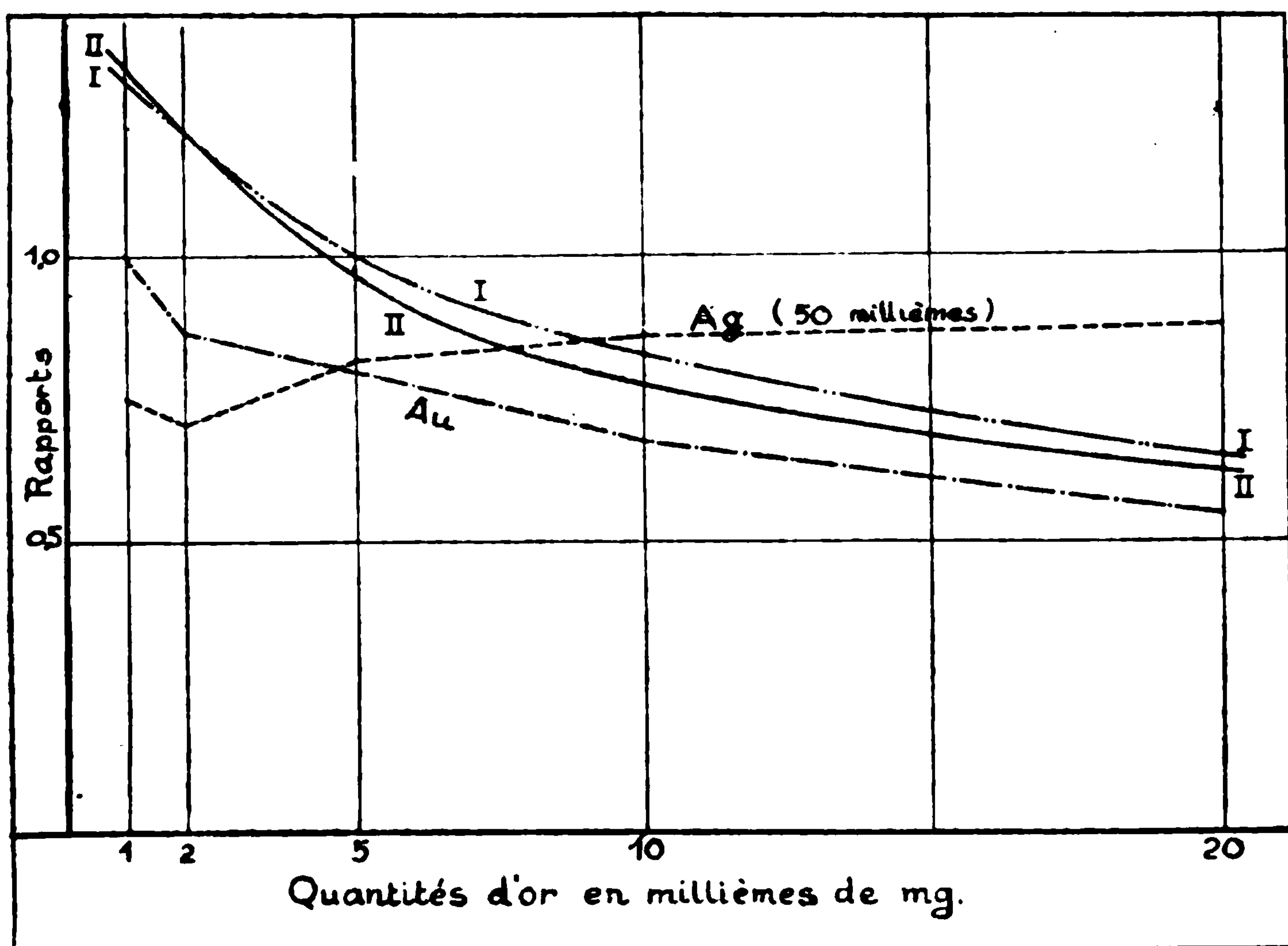


Fig. 2.

rapports caractéristiques étant portés en ordonnées, et les quantités d'or en abscisses. Nous avons en outre indiqué sur la même planche les variations des compléments de noircissement de la raie d'or et de la raie d'argent constituant le doublet étudié : la quantité d'argent étant toujours la même, la courbe traduisant les variations du complément de noircissement de la raie d'argent devrait être une droite parallèle à l'axe des quantités. On voit qu'il n'en est rien : les irrégularités de la ligne brisée obtenue donne une mesure exacte des erreurs d'ordre photographique. La ligne brisée correspondant à la variation des compléments de noircissement de la

raie d'or présente une allure plus régulière, sa pente étant constamment négative ; mais cette régularité n'est qu'apparente et il serait dangereux de se fier à cette ligne pour interpréter quantitativement les résultats des électrolyses. Au contraire, la régularité de la courbe traduisant la variation des rapports des coefficients de noircissement est parfaite. D'ailleurs, si l'on procède à plusieurs enregistrements microphotométriques de la même plaque, on obtient plusieurs courbes caractéristiques telles que I et II ; on voit qu'elles se superposent presque exactement, bien que les enregistrements aient été effectués à plusieurs mois d'intervalle, ce qui donne une idée de la fidélité du microphotomètre utilisé.

Quant à la constance des résultats donnés par la méthode considérée dans son ensemble (électrolyse, spectrographie, microphotométrie), on a pu s'en convaincre en procédant à un assez grand nombre d'électrolyses (16 au total) sur des solutions renfermant des quantités constantes d'or et d'argent, et en calculant les rapports caractéristiques pour le même doublet : les nombres obtenus présentaient des écarts maxima de ± 5 à 6 0/0 par rapport à la moyenne des différentes mesures.

Pour procéder à une analyse d'or, on commence par mettre ce métal en solution au moyen d'une méthode appropriée à la nature de la matière première d'où l'on part (minerai, alliage monétaire, matières organiques, etc.) ; on ajoute à cette solution les quantités d'argentocyanure et de cyanure de potassium indiquées plus haut, de manière à opérer dans des conditions aussi voisines que possible de celles dans lesquelles a été établie la courbe d'étalonnage, et on procède à la suite complète des opérations. On obtient un rapport dont la valeur permet de déterminer la masse de l'or présente dans la solution électrolysée avec une approximation de 10 0/0, très acceptable étant données les quantités mises en jeu.

On peut naturellement, en utilisant la même technique, procéder à des microdosages d'argent en utilisant l'or comme métal de comparaison.

Cette méthode nous paraît susceptible de généralisation et nous nous proposons de l'étendre, ainsi que l'ont fait MM. Bayle et Amy, au microdosage de tous les éléments aisément électrolysables.

N° 87. — Le « vert direct B. ». Nouveau réactif très sensible du cuivre par M. P. SISLEY et M. DAVID.

(2.7.1930.)

L'action des sels de cuivre sur les matières colorantes, et spécialement sur les colorants directs, a suscité différentes recherches et donné lieu à diverses applications.

Le pouvoir floculant des sels de cuivre vis-à-vis des matières colorantes a été utilisé à des fins de récupération. En teinture, *le cuivrage* des colorants directs peut conduire à des solidifications de nuances plus ou moins accompagnées du virage de ces nuances. D'autre part, certains colorants acides sont livrés à l'état de laques

de cuivre : tel est le cas des colorants Lanazol de la société chimique de Bâle et de certains colorants acides anthraquinoniques.

Les brevets Escaich-Worms et les travaux publiés de Bruère et Worms reposent sur l'utilisation des sels métalliques et en particulier des sels de cuivre, pour l'obtention de teintures dites « sans matières colorantes » sur les fibres animales ou les libres végétales engallées, soumises simultanément à l'action de l'acide nitreux.

On a également constaté la sensibilité aux sels de cuivre d'un grand nombre de colorants dont la nuance est souvent profondément altérée lorsqu'on les teint sur appareils en cuivre.

Dans cet ordre d'idées nous avons observé que les solutions de *vert direct* B (1) chauffées au voisinage de 90°, un temps suffisant, avec des proportions convenables de sels de cuivre, viraient du *vert bleu* au *rose violacé*. Cette réactiou nous ayant paru d'une très grande sensibilité, nous l'avons étudiée plus spécialement en vue de son application possible à la recherche analytique du cuivre.

L'observation ayant servi de point de départ à ce travail est la suivante : au cours d'essais de teinture, des solutions à 0 gr. 1 p. 1. de *vert direct* B commercial, dans l'eau distillée de notre laboratoire, viraient rapidement au rose violacé lorsqu'on les chauffait au bain-marie bouillant.

L'eau distillée employée, obtenue par condensation de vapeur industrielle dans un serpentin réfrigérant en cuivre, est d'une part saturée d'acide carbonique (son p_H est d'environ 5, 8), d'autre part elle contient des traces de métaux, et en particulier des traces de cuivre. On ne décèle pas ce cuivre avec le ferrocyanure mais la réaction de Cazeneuve à la diphénylcarbazide donne une coloration violet-rose intense, et la réaction de Maquenne et Demoussy au ferrocyanure cuprozincique est positive.

Nous avons concentré 10 litres de cette eau de condensation à 100 cc., un précipité brun noir d'oxyde s'est déposé qui, redissous par quelques gouttes d'acide chlorydrique pur, donne avec le ferrocyanure la coloration brun caractéristique du cuivre. Nous avions donc eu principalement un dépôt d'oxyde de cuivre provenant de la décomposition d'un hydrocarbonate supposé.

Le cuivre est bien l'agent provoquant le virage du *vert direct* B Une eau distillée exempte de cuivre (à partir de l'eau du Rhône distillée dans le verre Pyrex) ne fait pas virer le *vert direct* B en solution au 100.000^e après un chauffage de plusieurs heures au bain-marie bouillant. L'addition de traces de sulfate de cuivre pur à cet essai amène très rapidement le virage du vert au rose.

Pour l'étude des conditions de la réaction, nous nous sommes donné les réactifs purs suivants :

1° *Eau distillée :* exempte de cuivre.

2° *Sulfate de cuivre* purifié par recristallisations dans l'eau précédente, dont nous faisons une solution à 3 gr. 96 p. l. soit à *1 gr. de Cu p. l.*

3° *vert direct* B *pur* échantillon nous ayant aimablement été remis

(1) Sisley : Unification n° 200.

par les Usines de Matières Colorantes de Saint-Denis. Nous faisons également une solution au 1.000e dans l'eau distillée pure.

Étude des conditions de la réaction.

1° *Influence du p_H du milieu de la réaction :*

Dans une série de tubes à essai contenant chacun 2 cc. de solution au 100.000e de *vert direct* B pur. additionnés de solution de sulfate de cuivre pour avoir un rapport R. colorant/cuivre = 10. nous constituons des milieux de p_H varié de p_H 1 à p_H [illegible] par additions convenables d'acides. de sels basiques ou de bases. Ces essais sont chauffés ensemble au bain-marie bouillant.

Des observations faites après une heure de chauffe il résulte que la réaction fonctionne bien entre p_H 6 et p_H = 9 c'est-à-dire en milieu neutre ou légèrement alcalin. Elle est empêchée en milieu acide.

2° *Influence du rapport* R. $\frac{\text{colorant}}{\text{cuivre}}$:

Pour trois dilutions de *vert direct* B. *pur* (100.000e. 50.000e. 10.000e) nous constituons des rapports R. variés allant de 0,1 à 500. Les observations sont faites après 15 minutes de chauffe au bain-marie bouillant. Pour les concentrations essayées, l'on peut conclure que la réaction fonctionne bien entre R = 6 et R = 50. Elle est encore sensible à R = 100. C'est aux environs de R = 10 qu'elle semble être le plus net. En dessous de R = 5 les solutions au 50.000e et au 10.000e de *vert direct* B. sont rapidement précipitées par le cuivre.

3° *Influence de la concentration des réactifs — sensibilité de la réaction :*

Pour différentes concentrations de cuivre allant du 1.000e au 10.000.000e nous étudions la réaction aux rapports R = 1-5-10-50-100. Les essais sont préparés en double pour être conservés les uns à froid. les autres pour être chauffés 15 minutes au bain-marie bouillant.

Des observations faites il résulte que le virage à chaud du *vert direct* B pour des rapports R. colorant/cuivre optima est encore très sensible avec des solutions contenant 0 mgr. 1 de Cu. p. l. soit *au 10.000.000e*. A froid. la réaction se manifeste également. mais au bout d'un temps assez long, par exemple 24 heures.

Comparativement l'on peut rappeler les sensibilités des réactions à l'ammoniaque et au ferrocyanure qui ne dépassent pas la première le 50.000e. la deuxième le 100.000e. Celle de Maquenne et Demoussy seule parmi les réactions minérales dépasse le 1.000.000e. Celle de Cazeneuve parmi les réactions organiques, qui est ultra-sensible. nous semble moins caractéristique du cuivre que celle au *vert direct* B.

4° *Influence des anions associés au cuivre :*

En dehors du sulfate nous avons essayé les sels cuivriques suivant : chlorure, nitrate, acétate (verdet cristallisé) qui nous ont donné des virages identiques à celui décrit précédemment.

5° *Influence des cations autres que Cu :*

Nous avons essayé l'action de différents métaux sur le *vert direct* B. dont certains, comme le fer, le chrome, le mercure nous ont donné des précipitations intéressantes, mais sans production d'une solution rose violacé. L'argent seul nous a donné une coloration brun jaune. Il est à noter que la présence des métaux tels que le fer en même temps que du cuivre peut masquer la réaction en amenant des précipitations du *vert direct* B.

6° *Influence de l'addition de sels neutres :*

Nous avons essayé la réaction dans les solutions salines suivantes à 1 0/0 et 10 0/0 chlorure, sulfate, nitrate, acétate de sodium, sulfate de potassium, chlorure d'ammonium, tartrate de soude et potassium. L ionisation diminuant la réaction est fortement retardée. C'est le sulfate de potassium qui semble avoir le plus fort pouvoir retardateur.

7° *Influence de l'addition de colloïdes :*

Nous avons essayé l'influence de solutions de savon, colle, gélatine, gomme arabique à 1 et 10 gr. p. 1. La réaction a été masquée. Dans de tels cas, il faut rechercher le cuivre dans les cendres. L'étude de ces différents facteurs nous permet de préconiser le mode opératoire suivant :

Mode opératoire pour la recherche du cuivre seul par le vert direct B.

1° Amener la liqueur en étude à la neutralité.

2° Préparer en double par exemple 4 essais de 25 cc. dans des tubes à essai additionnés de : le n° 1 de 0 cc. 1 solution de *vert direct* B. pur au 1.000°.

Le n° II de 0cc,5	solution de	vert direct	B	pur au	1000°
Le n° III de 2cc,6	—	—		—	—
Le n° IV de 10 cc.	—	—		—	—

ceci pour se donner différents rapports colorant / cuivre.

3° chauffer la moitié des essais 15 minutes au bain-marie bouillant, l'autre moitié servant de témoin. Noter les changements de coloration qui peuvent survenir.

En tenant compte de la solution de *vert direct* B. de concentration la plus élevée ayant été virée et du rapport colorant / cuivre compris entre 5 et 50 nécessaire à ce virage, l'on peut déduire grossièrement la concentration en cuivre de la liqueur étudiée.

Application de la réaction à la recherche du cuivre dans des eaux distillées diverses.

1° *Eau de condensation :* réaction au *vert direct* B. très nette.

2° *Eau distillée codex :* réaction au *vert direct* B. très nette.

3° *Eau distillée pour la dilution des sérums* : réaction encore très sensible : livrée en ampoules scellées.

4° *Eau distillée pure* eau du Rhône distillée dans le Pyrex : rien après deux heures de chauffe.

Il résulte de ces essais que les distillations ou réfrigérations dans des appareils en cuivre amènent la présence de quantités notables de cuivre dans l'eau distillée recueillie. Pour éviter cette présence de cuivre il faut choisir d'une part une eau aussi exempte de cuivre que possible puisque la distillation entraîne facilement du cuivre, d'autre part il faut distiller dans des appareils en verre.

Cette considération peut avoir son intérêt, si l'on se reporte aux expériences classiques de Raulin et autres expérimentateurs qui ont montré l'influence que peut avoir au point de vue physiologique la présence de certains métaux dans les milieux de culture.

Il nous paraît désirable que les bactériologistes utilisent la réaction au *vert direct* B. si sensible pour vérifier la pureté de leur eau distillée. Enfin l'eau distillée vendue en ampoules scellées et employée pour la dilution des sérums ou des médicaments devrait être distillée uniquement dans le verre et être exempte de toute trace de cuivre.

(Travail effectué au laboratoire de la Société anonyme Vulliod Ancel à Villeurbane.)

N° 88. — Nouvelles applications analytiques de la réaction de l'ammoniaque sur la résorcine en présence de cations; par LIGOR BEY.

(21.7.1930.)

La réaction que donne la résorcine en présence de divers cations (1) et que j'ai déjà utilisée (2) pour caractériser de faibles traces de plomb m'a conduit à proposer quelques simplifications dans la marche classique de l'analyse qualitative, apportant ainsi une contribution à la recherche rapide d'ions minéraux au moyen de réactifs organiques (3).

Je rappellerai que seuls les cations Zinc, Cadmium, Cuivre, Etain et Plomb donnent en solution ammoniacale avec la Résorcine une coloration qui, en l'espace de quelques minutes à plusieurs heures, suivant la concentration, varie du jaune au bleu caractéristique.

Deux autres auteurs en ont déduit l'application à la recherche du zinc et du cuivre (4 et 5). Je n'étudierai donc ici que les cas du cadmium et de l'étain.

(1) Ligor Bey et M. Faillebin, *C. R.*, 1929, t. 188, p. 1679.

(2) En collaboration avec M. Faillebin; Ligor Bey et M. Faillebin, *Bull. Soc. Chim.* (4) 1929, t. 45, p. 225.

(3) Voir surtout G. Gutzeit, *Helv. chim. Acta*, 1929, t. 12, p. 713-740.

(4) Campo del Gerdan, *Ann. Chim. anal. appl.*, t. 14, p. 205-208 Madrid; *Chem. Zentralb.* 2, 1909, p. 474.

(5) Adam Iaworowski, *Pharm. Z. f. Russland*, t. 35, p. 83-85. — Kew. *Zentralblat*, 1896 I. p. 770.

Recherche du Cadmium. — Une étude systématique m'a montré que le maximum de sensibilité était obtenu avec une solution à 5 0/0 de Résorcine dans l'éther, qui, délicatement ajoutée à la solution inconnue, préalablement additionnée d'ammoniaque jusqu'à redissolution de l'hydrate (un excès d'ammoniaque est nuisible) produit un anneau coloré à la séparation des 2 couches. J'ai ainsi pu caractériser jusqu'à 0,0011 0/0 de chlorure de cadmium, 2 aq., l'anneau bleu se formant en 26 minutes. Il est à noter que cet anneau bleu ne persiste que de 5 à 10 minutes, pour des faibles concentrations et vire ensuite au violet, non caractéristique; c'est cet anneau violet qui serait directement obtenu avec des concentrations inférieures à la limite de sensibilité ci-dessus indiquée.

Dans la marche de l'analyse, la cadmium et le cuivre peuvent se trouver en présence à l'état de cations cadmioammonique et cupriammonique bleu. Dans la solution additionnée de cyanure de potassium jusqu'à décoloration (ou en très petite quantité si le cuivre à l'état de trace n'avait pas provoqué la coloration cupriammonique), seul le cadmium donne la réaction bleue de la résorcine, à moins toutefois que le cuivre ne soit en trop grand excès, auquel cas le bleu n'apparaît pas. La réaction de la résorcine peut alors être essayée après précipitation du cadmium par l'hydrogène sulfuré et redissolution du sulfure dans l'acide nitrique à chaud.

Recherche de l'étain. — La réaction de la résorcine est toujours plus sensible si l'étain est à l'état stannique, cas d'ailleurs habituel dans la marche de l'analyse. L'étain stanneux serait aisément oxydé par agitation avec de l'eau bromée concentrée jusqu'à légère coloration jaunâtre.

La réaction s'effectue alors en ajoutant à la solution inconnue 1 à 3 cc. d'ammoniaque usuelle ($d = 0{,}925$), agitant quelques minutes, et ajoutant 2 à 3 cc. de solution aqueuse de résorcine à 5 0/0; le liquide surnageant le précipité blanc d'hydrate stannique devient bleu en l'espace de 2 à 20 minutes suivant la concentration. Des quantités minimes d'étain donnent encore la réaction, bien que le précipité blanc n'apparaisse pas; il est dans ce cas préférable d'user de 2 à 3 cc. d'une solution contenant 5 cc. d'ammoniaque concentrée usuelle dans 100 cc. d'eau. J'ai pu ainsi déceler jusqu'à 0,0015 0/0 de chlorure stanneux, 2 aq. après oxydation, et traitement comme ci-dessus.

Des concentrations plus faibles ne donneraient qu'une coloration verdâtre non caractéristique, et qui virerait d'ailleurs au gris.

La réaction demeure sensible et spécifique en présence de chlorure d'antimoine, cas de l'analyse classique. Toutefois le résultat n'est plus très net, si l'antimoine est en proportion 400 fois supérieures à l'étain. Mieux vaut alors séparer d'abord l'antimoine par l'hydrogène sulfuré à chaud selon la méthode classique.

J'ajoute, pour terminer, que dans tous les cas de très faibles concentrations d'ions recherchés, la méthode est toujours plus sûre si l'on opère par comparaison avec des tubes témoins ne contenant pas ces ions.

(Institut de Chimie de l'Université de Stamboul.)

Bisserie avec la levure de bière, et de Hedon et Malvoz avec celle de vin, on ne peut qu'être frappé de leur concordance.

Mes études sur l'adsorption des substances gênantes (fer au minium), contenues dans certains vins blancs, m'ont conduit à l'emploi comme adsorbants de charbons activés et de *silicate d'alumine* (kaolin) et j'ai remarqué que certaines natures de kaolin jouissent d'un pouvoir adsorbant (pouvoir d'attraction, selon le Dr Burnet) considérable vis-à-vis certains microbes et plus spécialement le *ferment alcoolique* (sacc. ellipsoïdeus) et celui de la tourne (ou de la pousse qui, au fond, est le même individu).

Des vins, rouges et blancs, atteints de l'une ou l'autre de ces fermentations, agités avec 2 à 5 grammes par litre de kaolin choisi et calciné, demeurés 48 heures en contact avec cet adsorbant et finalement filtrés au papier ont été *totalement stérilisés* et, même après passage au centrifugeur de laboratoire, ne présentaient plus traces de germes microbiens ; il existe donc là *un procédé nouveau de stérilisation* ne nécessitant aucun appareil ni aucune installation et qui paraît devoir rendre de signalés services au commerce des vins blancs dont il permettra *sûrement* d'empêcher les fermentations secondaires.

Quaut aux vins rouges, il les garantira complètement contre leurs habituels ennemis : la pousse, sa sœur la tourne, la piqûre, etc.

En un mot, c'est là un procédé de stérilisation *au moins* aussi efficace que celui obtenu par la chaleur en ce qui concerne les maladies genre pousse, tourne, etc.; *beaucoup plus efficace* en ce qui concerne la fermentation alcoolique et avec l'avantage de ne modifier en rien les qualités biologiques (vitamines, etc.) ni chimiques du vin.

Pour terminer, je me bornerai à préciser la différence fondamentale existant entre la méthode qui vient d'être décrite (1) et celle agissant par *filtration stérilisante* (bougies filtrantes, plaques filtrantes, etc.) où le liquide à traiter passe sous haute pression au travers de parois aux pores extrêmement ténus arrêtant les germes microbiens.

Je n'ai pas à juger ces procédés qui peuvent certainement donner de bons résultats mais exigent un matériel coûteux; de plus ils agissent à la manière d'un tamis, alors que dans la méthode par adsorption on agit à la manière d'un aimant ou, si l'on veut, d'une sorte de piège qui attire les germes, s'y attache avec force (ce sont d'ailleurs des phénomènes de charge et de décharge électrique) et se précipitent avec eux.

(1) Procédé Ph. Malvezin, Breveté S. G. D. G.

LA THYROXINE ET LES AUTRES HORMONES

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 21 mai 1930.

Par M. G. BARGER,
Professeur à l'Université d'Edimbourg.

Monsieur le Président, chers Collègues, Mesdames, Messieurs :

Les physiologistes anglais Bayliss et Starling, voulant savoir comment il se fait que le pancréas secrète son suc dès que les aliments passent de l'estomac dans l'intestin, ont coupé tous les nerfs avoisinants sans changer la sécrétion. Ils ont alors constaté que le contenu acide de l'estomac met en liberté dans la muqueuse intestinale une substance qui, pénétrant dans le sang, est transportée an pancréas; c'est elle qui incite cette glande à secréter son suc. Bayliss et Starling ont tout de suite reconnu que cette substance, la sécrétine, est un messager chimique. Plus tard ces substances messagères ont été appelées hormones, du grec ὁρμάω, j'excite.

Les premières hormones avaient déjà été découvertes quelques années avant le travail de Bayliss et Starling. En 1894, Oliver et Schafer (le dernier est actuellement le doyen de la physiologie anglaise, et professeur de physiologie à Edimbourg) avaient reconnu l'activité considérable des extraits des capsules surrénales. On a plus tard isolé de ces extraits une substance assez simple, l'adrénaline, qui agit fortement sur la pression sanguine, en contractant les petites artères. Les hormones sont des médicaments très spécifiques et très actifs, que l'organisme prépare pour ses propres buts. Elles offrent donc un grand intérêt d'ordre physiologique, pharmaceutique et elles intéressent aussi les chimistes, à un double point de vue. *Primo :* l'isolement de ces substances présente de grandes difficultés dues à ce que ces substances se trouvent en quantités minimes dans les organes, et sont souvent très instables; *secundo :* leur synthèse présente des problèmes intéressants.

Pour découvrir une nouvelle hormone il faut tout d'abord démontrer l'importance de l'organe qui la contient. C'est ainsi que l'on a reconnu l'importance vitale de la glande thyroïde avant de décou-

vrir la thyroxine. Après s'être aperçu que l'enlèvement de cette glande occasionnait des troubles sérieux dans l'économie de l'individu, on a constaté qu'il était possible d'y obvier par des greffes ou même simplement en administrant la glande des animaux par voie digestive. C'était le premier triomphe de l'organothérapie. A la même époque, le chimiste allemand Baumann découvrit que la glande thyroïde renfermait une petite quantité d'iode. tout au plus 0,5 0/0 de la matière sèche. En partant de l'hypothèse, du reste très plausible, que le principe actif de la glande est une substance iodée, il essaya de l'isoler en hydrolysant les protéines par l'acide sulfurique, ce qui lui a fourni une substance très impure dont la teneur en iode variait entre 4 et 10 0/0. Il fallut près de 20 ans pour que l'américaiu Kendall pût obtenir un corps cristallin, la thyroxine extrêmement active, et contenant 65 0/0 d'iode. Chose remarquable, presque toutes les hormones ont été découvertes en Europe, mais c'est en Amérique que l'on est généralement parvenu à les cristalliser. Ceci est dû sans doute au fait qu'en Amérique se trouvent des abattoirs gigantesques où l'on peut obtenir n'importe quel organe en grande quantité. Kendall hydrolysait par la soude caustique et cherchait, comme Baumann, un corps contenant autant d'iode que possible. Le rendement était très faible; il obtint 33 grammes en partant de 3.000 kilos de glande de porc. Si importante que soit la découverte de la thyroxine, il restait à en établir la constitution chimique. Ici Kendall était moins heureux; il s'imagina que la substance renfermait un groupement oxindole d'où le nom thyroxine, contraction de thyroide et d'oxindole.

Après la guerre plusieurs chimistes européens éprouvèrent le désir de contrôler ces publications. La thyroxine se trouvait dans le commerce, mais à un prix tel que seuls les *physiologistes* pourraient en profiter; quelques milligrammes leur suffisaient pour des expériences sur les animaux. Comme les *chimistes* ne pouvaient pas obtenir les quantités nécessaires pour l'étude de la structure, plusieurs d'entre eux ont synthétisé des corps semblables à la formule erronée de Kendall. Ce fut du temps perdu. Après une synthèse inutile de ce genre faite par mon élève Harington, je lui suggérai de tâcher d'améliorer le rendement de Kendall. On peut calculer que celui-ci n'isolait guère qu'un cinquantième de l'iode de la glande sous forme de thyroxine. Ses pertes étaient donc énormes.

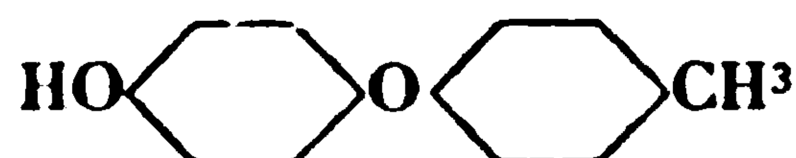
J'avais justement obtenu une certaine quantité de glandes sèches de mouton, avec la teneur très élevée de 0,5 0/0 d'iode et de cette quantité Harington (1926) obtint un rendement en thyroxine 25 fois supérieur à celui de Kendall. C'est-à-dire qu'il a fallu à Kendall 100 kilos. de glande fraîche pour obtenir un gramme de thyroxine, tandis qu'à Harington il en fallut 4 kilos. Comme ceci est plutôt une question de cuisine et non de chimie organique, je mentionnerai seulement que Harington employa la baryte au lieu de la soude caustique. La plupart de la thyroxine une fois formée, est ainsi précipitée comme sel de baryum; elle est donc protégée contre l'action nocive des ions hydroxyles. Le perfectionnement de la méthode a naturellement nécessité beaucoup d'expériences minu-

tieuses sur lesquelles je n'insiste pas. En suivant la méthode de Harington, la fabrique The British Drug Houses lui prépara une centaine de grammes de thyroxine brute ce qui était largement suffisant pour la détermination de sa structure.

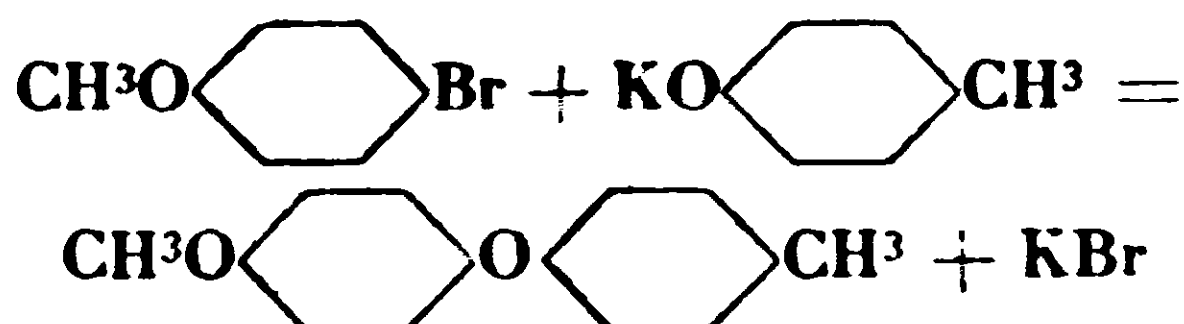
Il était évident que le premier pas à faire dans cette recherche devait être l'élimination de l'iode; sans cela on ne pouvait pas espérer arriver à des corps connus. Harington (1926) se débarrassa de l'iode par une méthode très élégante, et déjà connue. Une solution alcaline de thyroxine agitée dans une atmosphère d'hydrogène, en présence du paladium colloïdal, absorbe un volume d'hydrogène exactement équivalent à l'iodure de sodium formé dans la solution. Soit H^2 pour chaque NaI. Cette équivalence prouve que l'iode avait été simplement remplacé par l'hydrogène, sans réduction secondaire. La thyroxine privée de l'iode. la *désiodo-thyroxine*, ou *thyronine*, comme Harington l'a plus tard appelée, a la formule $C^{15}H^{15}O^4N$. Son analyse ne présente aucune difficulté, car en éliminant les 65 0/0 d'iode, soit environ les deux tiers du poids moléculaire, la teneur en carbone, en hydrogène et en azote a triplé. La thyroxine elle-même renferme seulement 1,4 0/0 d'hydrogène dont la détermination exacte en présence de tant d'iode, est très difficile. On voit néanmoins tout de suite que la thyroxine doit avoir la formule $C^{15}H^{11}O^4NI^4$ avec quatre atomes d'iode et non $C^{11}H^{10}O^3NI^3$ comme l'avait imaginé Kendall. La composition centésimale de ces deux formules n'est pas très différente.

Il s'agissait ensuite de déterminer la structure du corps non-iodé. Le nombre d'atomes de carbone C^{15} et la teneur en hydrogène indiquait d'emblée deux noyaux benzéniques et une chaîne latérale à trois atomes de carbone. L'azote fut entièrement éliminé comme tel, sous l'influence de l'acide nitreux dans l'appareil de Van Slyke. Il s'agissait donc d'un groupe aminé primaire. Deux des atomes d'oxygène se trouvaient dans un carboxyle et le groupe aminé était en position α relativement au carboxyle, puisque la thyroxine réagit avec la ninhydrine, réactif très délicat qui décèle la présence des amino-acides α. Le troisième atome d'oxygène est dans un groupe phénolique, car la thyroxine privée d'iode donne la réaction de Millon. Toutes les réactions mentionnées jusqu'à présent appartiennent aussi à la tyrosine, un amino-acide bien connu, dont la thyroxine dérive en effet. Le quatrième atome d'oxygène enfin nous donne quelque difficulté. Par une fusion ménagée avec de la soude caustique, Harington obtint cinq corps différents, en employant un gramme de thyroxine. *A savoir :* de l'ammoniaque et de l'acide oxalique, ces deux corps provenant de la chaîne latérale ; des traces d'un phénol très soluble dans l'eau, l'hydroquinone; l'acide para-oxybenzoïque, identifiée par sa teneur en eau de cristallisation; et comme produit principal un autre phénol, peu soluble dans l'eau et donnant encore la réaction de Millon. Ce dernier corps avait la formule $C^{13}H^{12}O^2$ et renfermait le quatrième atome d'oxygène dans une position inconnue. La méthylation n'introduisait qu'un seul groupe méthyle dans la molécule, nous n'avions donc pas affaire à un diphénol. Le fait qu'il se formait l'hydroquinone et l'acide paraoxybenzoïque semblait indiquer la

présence de deux noyaux benzéniqne, liés par le quatrième oxygène; le phénol inconnu aurait donc la formule :



une supposition qu'il fallut vérifier par la synthèse. L'halogène attaché à un noyau benzénique ne réagit pas facilement; néanmoins à haute température et en présence de cuivre en poudre, on parvient à le faire réagir. Nous pouvons ainsi combiner le parabromo anlsol avec le sel potassique du paracrésol :



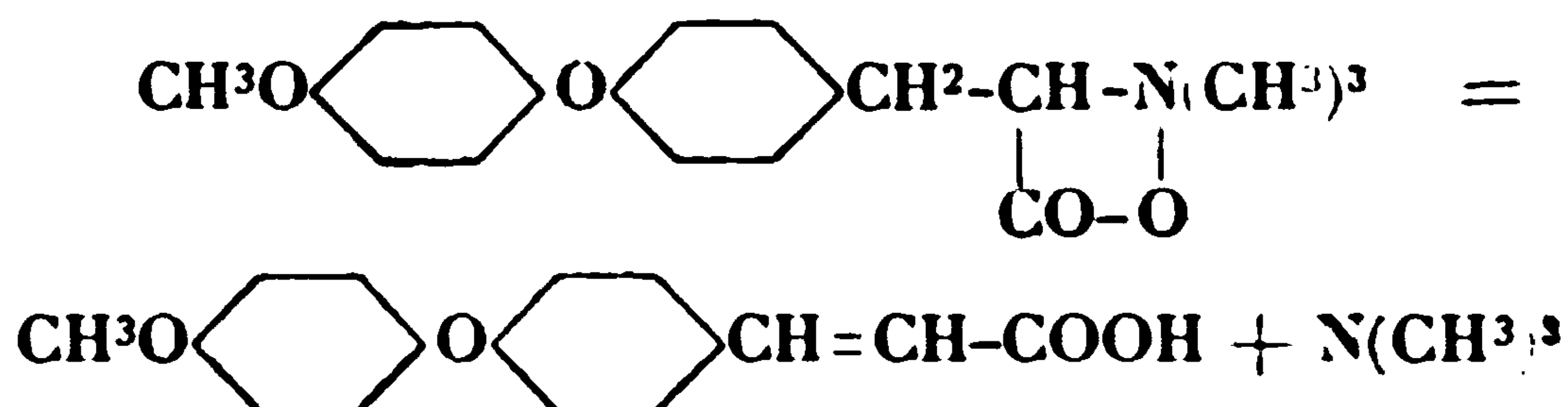
C'est un exemple de la réaction d'Ullmann, synthèse des éthers diphénylés. Ces corps sont très stables; ils ne sont pas décomposés par l'acide iodhydrique concentré, même à haute température, et ils résistent aussi à une fusion avec la potasse, tout au moins à basse température.

Le corps synthétisé, comme je viens d'indiquer, fut scindé par l'acide iodhydrique en iodure de méthyle et un phénol qui se montra identique avec le produit principal de la fusion avec la potasse. L'hypothèse de sa structure était donc vériflée, et une fusion potassique de la thyronine à 300° produisit en effet un bon rendement d'hydroquinone et d'acide para-oxybenzoïque.

Il était donc vraisemblable que la thyroxine avait une chaîne latérale formée d'un groupe amino-acide et que cet groupe occupait la place du groupe méthyle qui avait survécu à la fusion potassique. La thyronine serait alors :



Pour vérifier cette hypothèse Harington a employé une dégradation plus ménagée. Par une méthylation complète il obtint une bétaïne. et comme beaucoup de corps analogues, celui-ci dégagea en le faisant bouillir avec la potasse concentrée de la triméthylamine avec formation d'un acide non-saturé :

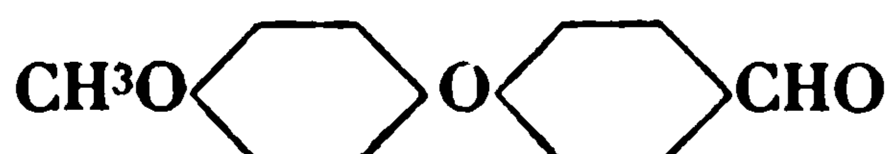


celui-ci, oxydé au parmanganate de potasse, perdit deux atomes de carbone, comme on pouvait s'y attendre, donnant un autre acide,

identique à celui obtenu en oxydant l'éther du phénol synthétique. Par synthèse on parvient aussi facilement à l'homologue inférieur de ce dernier.



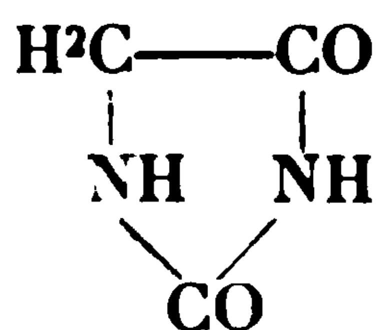
En employant l'excellente méthode de Gattermann (acide cyanhydrique anhydre et chlorure de zinc ou d'aluminium) nous parvenons facilement à introduire un groupe aldéhyde dans la seule position para restée libre (la position para est de beaucoup la plus favorisée dans cette réaction). Nous avons donc l'aldéhyde :



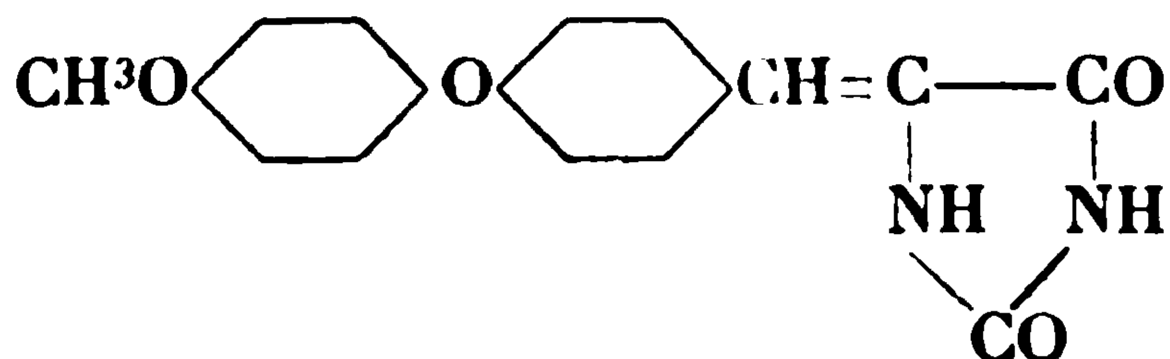
qni se transforme par la réaction bien connue de Perkin en :



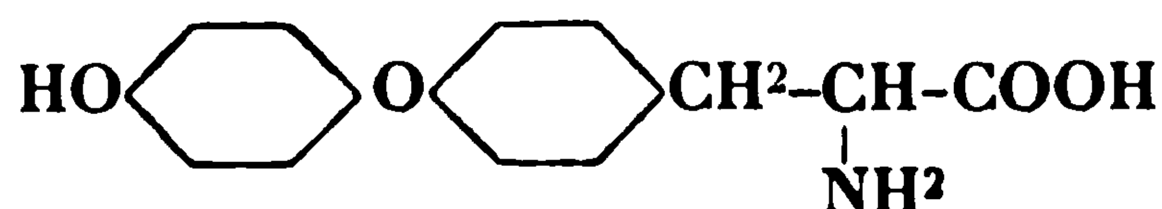
Ce dernier est encore une fois identique avec l'acide à double liaison obtenu auparavant par la scission de la triméthylamine. Tous les produits de dégradation étaient ainsi synthétisés. Il ne restait plus que la thyronine elle-même. Pour cela nous employons la réaction d'Erlenmeyer, pour la synthèse des amino-acides. C'est en somme une réaction de Perkin, modifiée. Au lieu de combiner une aldéhyde avec l'acide *acétique*, on la combine avec l'acide *aminoacétique;* c'est-à-dire avec le glycocolle. On ne peut employer ce dernier corps comme tel, à cause de son groupe aminé libre; on emploie donc un dérivé où ce groupe est masqué, soit par exemple, l'acide hippurique $C^6H^5CONHCH^2COOH$ ou bien l'hydantoïne :



On obtient ainsi le corps suivant :



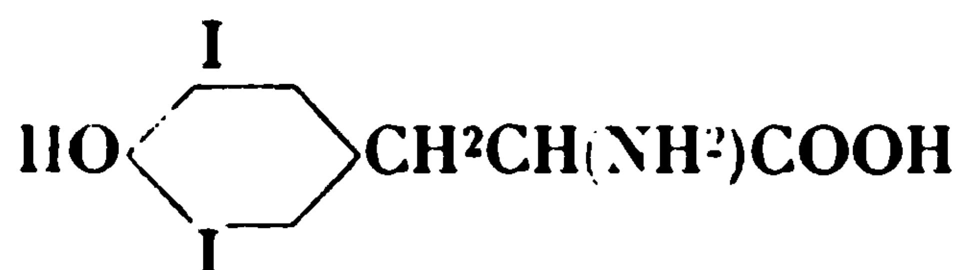
Le produit de cette condensation est ensuite chauffé avec l'acide iodhydrique et le phosphore; on réduit tout à la fois la double liaison, on élimine le résidu urée sous forme de NH^3 et CO^2 et on élimine le méthyle phénolique. On obtient donc :



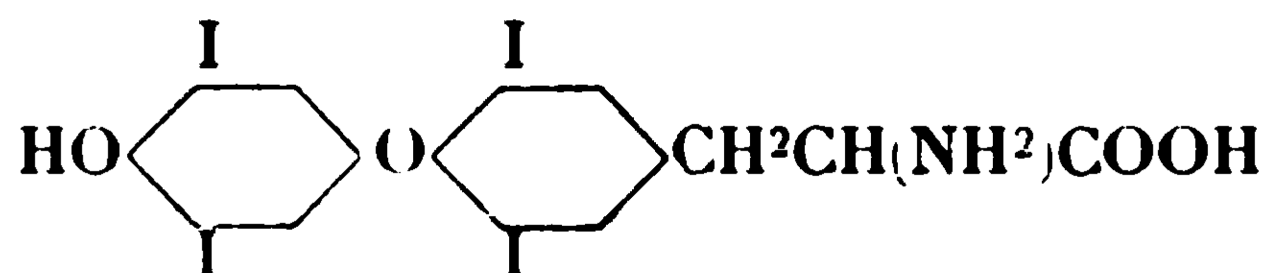
l'amino-acide se montra identique à la thyronine, soit thyroxine privée d'iode; et nous savons que l'hormone elle-même, la thyroxine, en dérive par substitution de quatre atomes d'hydrogène par l'iode.

Naturellement, on pourrait supposer que l'on arriverait à la thyroxine en iodant simplement la thyronine. Cette dernière n'accepte cependant que deux atomes d'iode. Il faut faire une nouvelle synthèse. Maintenant la question se pose : *où sont ces quatre atomes d'iode?*

Nous établîmes tout d'abord que les atomes d'iode ne sont pas dans la chaîne latérale, ceci en transformant cette dernière en une bétaïne, ensuite en un acide non-saturé, et finalement en carboxyle de la même façon que je viens de vous décrire pour la thyronine, le tout sans perte d'iode. Les quatre atomes d'iode sont donc attachés aux deux noyaux benzéniques, où il y a le choix entre huit atomes d'hydrogène comme points d'attache. Ceci permet encore 26 isomères. Heureusement nous pûmes déterminer tout de suite l'isomère voulu sans avoir à tâtonner. Des considérations d'ordre biologique nous y conduisirent. Dans la nature on connaissait déjà un amino-acide iodé, la 3.5-di-iodotyrosine :



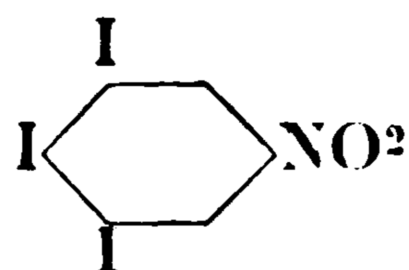
avec deux atomes d'iode en position ortho par rapport au groupe phénolique. Ce corps a été obtenu par l'hydrolyse des éponges (Wheeler et Mendel) et de certains coraux (Henze), et aussi en iodant la tyrosine (Wheeler et Jamieson). Or nous fûmes tentés de croire que la thyroxine résulte de deux molécules de di-iodotyrosine, dont l'une a perdu sa chaîne latérale :



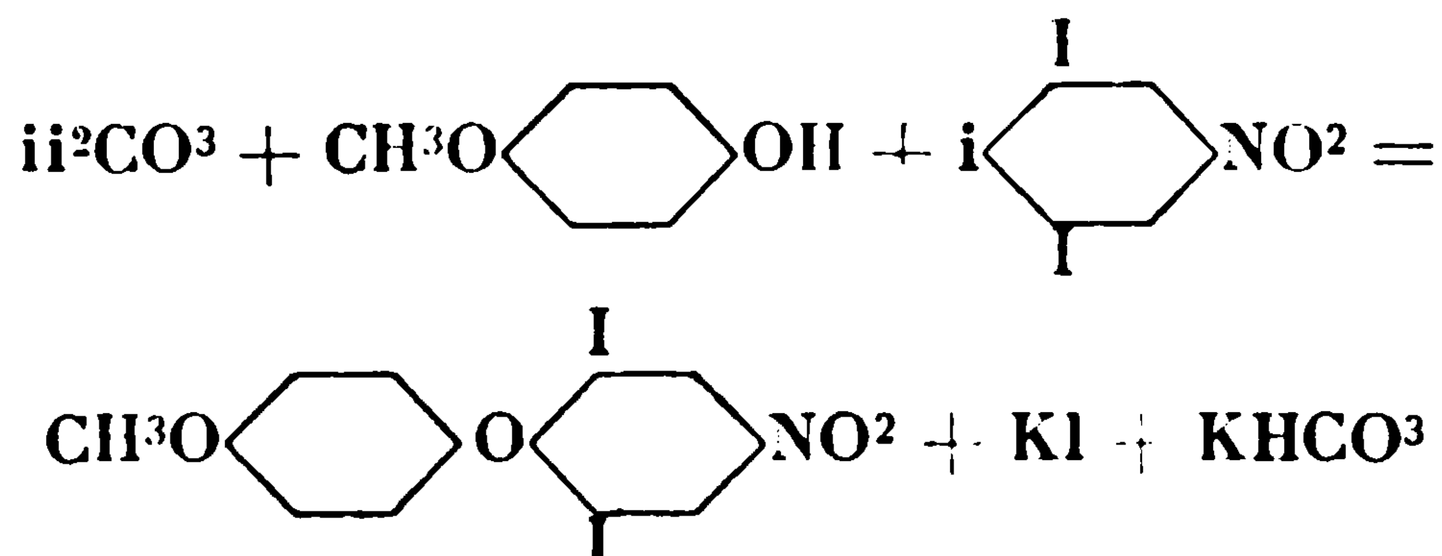
La synthèse a vérifié cette hypothèse.

En iodant la thyronine, on ne peut introduire que la paire d'atomes gauche; appellons-la la paire extérieure. Les deux atomes intérieurs doivent donc être en place dès le commencement de la synthèse. Mais alors, une simple modification de la synthèse d'Ullmann, déjà employée pour la thyroxine, ne peut pas servir pour la thyroxine, puisqu'en substituant le di-iodo-ortho-phénol au phénol employé précédemment, la réaction n'a pas lieu à basse température, et qu'en chauffant, il a perte de l'iode que nous voulons conserver. Jusqu'ici nous avons fait réagir l'halogène du noyau extérieur avec un groupe phénolique du noyau intérieur. Il faut les changer. Le groupe phénolique doit donc être à gauche et l'halogène à droite. Ceci mène à l'emploi, d'*une part*, de l'hydroquinone déjà obtenue comme produit de dégradation, dont nous

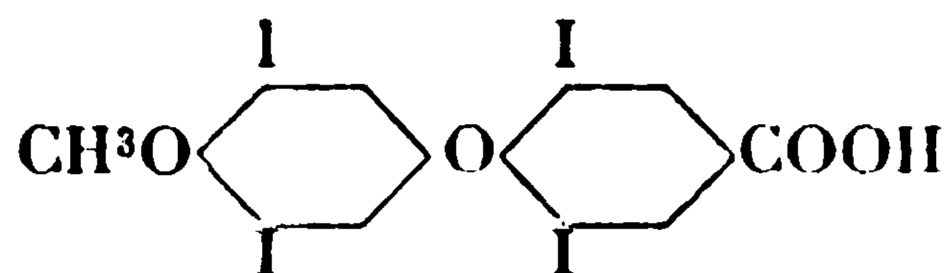
employons l'éther mono-méthyl CH^3⟨ ⟩OH, afin que ses deux hydroxyles ne réagissent à la fois. *D'autre part* il faut à droite un halogène quelconque, placé entre deux atomes d'iode. Ceci est réalisé par l'emploi du 3.4.5-tri-iodo-nitrobenzène :



où le groupe nitro a *deux* fonctions importantes. Il facilite la mobilisation de l'atome d'iode en position para, (de sorte que la condensation a lieu à basse température) ; en outre le groupe NO^2 sert d'ancrage à la chaîne latérale. La condensation a lieu dans la méthyl-éthyl-cétone bouillante, donc à environ 87°, en présence de carbonate de potasse anhydre.



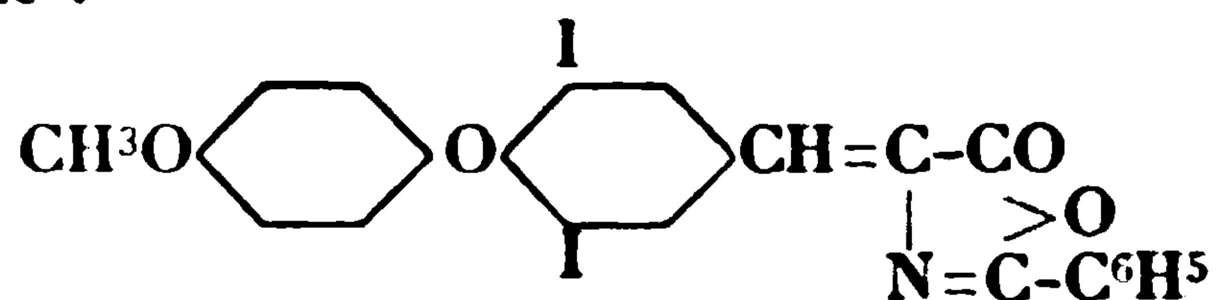
Pour former la chatne latérale nous réduisons, et nous diazotons et avons ensuite le choix entre plusieurs réactions. En faisant bouillir dans l'alcool nous avons substitué le groupe diazo par l'hydrogène, mais l'espoir d'introduire un groupe aldéhyde, comme nous l'avions fait auparavant, ne se réalisa pas. La présence de l'iode empêche complètement la réacton de Gattermann. Il fallut donc trouver un autre chemin. Par la réaction de Sandmeyer on peut transformer le groupe diazo en nitrile, et ensuite en acide. Cet acide n'était utile que pour un but secondaire; il y avait déjà deux atomes d'iode; en en introduisant encore deux dans le noyau extérieur, nous sommes arrivés à l'acide :



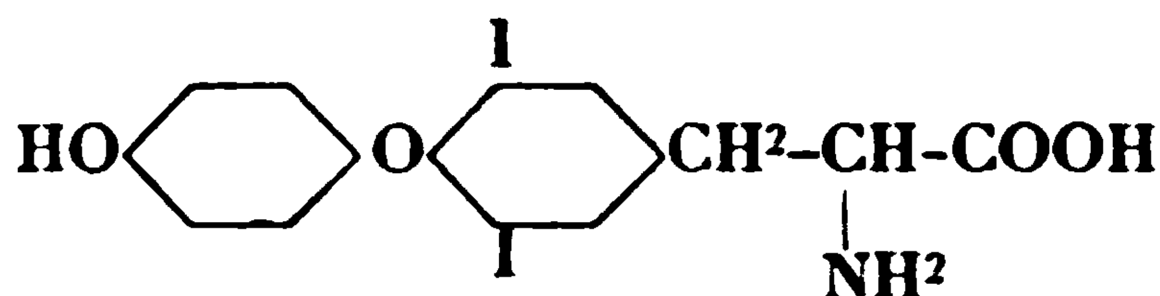
trouvé identique avec l'acide iodé obtenu déjà de la thyroxine par méthylation, enlèvement de triméthylamine et oxydation. Nous étions donc fixés sur la véracité de notre hypothèse relative à la position des atomes d'iode.

Nous avions même pu réduire l'acide en aldéhyde, mais le rendement était tout à fait insuffisant, comme il arrive souvent dans des réactions analogues. Heureusement il avait été publié quelques années auparavant une très bonne méthode pour la synthèse des

aldéhydes, due à Stephen. Il réduit les cyanures par le chlorure stanneux anhydre et ainsi nous arrivâmes à l'aldéhyde désirée, avec un bon rendement. On est alors en état d'employer la méthode d'Erlenmeyer. Nous l'avons employée sous sa forme primitive, soit avec l'acide hippurique. Comme d'ordinaire, la condensation mène à une azlactone :



et en faisant bouillir avec l'acide iodhydrique et le phosphore, on arrive à la fois à réduire la double liaison, à enlever le groupe benzoyle et le groupe méthoxyle. Ce qui donne une di-iodo-thyronine:

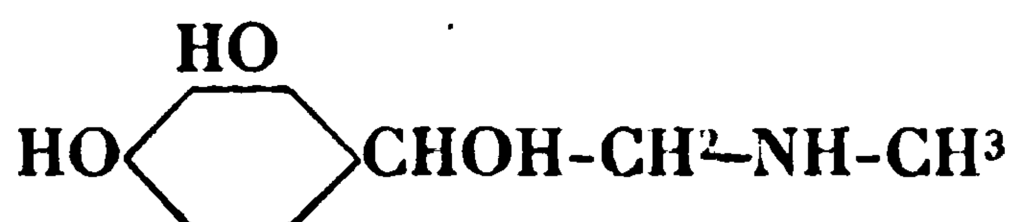


Le rendement encore une fois n'était guère satisfaisant dans cette réaction compliquée. Nous avons publié la synthèse en mentionnant un rendement de 25 0/0. Plus tard, nous souvenant de l'effet favorable de l'anhydride acétique dans la réaction de Zeisel, nous sommes arrivés, par son emploi, à un rendement trois fois meilleur. Dans une longue synthèse d'environ onze réactions successives, il faut naturellement songer au rendement à chaque étape. Si, par exemple, on se satisfaisait chaque fois de 50 0/0, dont on ne se plaint pas lorsqu'on n'a qu'une seule réaction, on aboutirait après dix réactions à $\left(\frac{1}{2}\right)^{10}$ ou 1 pour mille. La petite amélioration résultante de l'emploi de l'anhydride acétique a naturellement réduit le prix du produit synthétique de deux tiers; sans cela la thyroxine synthétique aurait été encore plus chère que le produit naturel, obtenu après la méthode améliorée de Harington.

Maintenant il nous reste seulement à introduire la seconde paire d'atomes d'iode, dans le noyau extérieur. La réaction analogue ne présente aucune difficulté avec la tyrosine, en employant l'iode et la soude caustique, mais dans le cas actuel toutes nos tentatives pour obtenir une thyroxine cristallisée échouèrent. Ce n'est qu'après avoir substitué l'ammoniaque à la soude que nous arrivâmes au but. Ce changement est plus qu'un simple tour de main. Avec l'ammoniaque il ne se forme pas un hypo-iodite, mais transitoirement l'iodure d'azote, qui est le vrai réactif. En neutralisant partiellement la solution ammoniacale après la réaction, on augmente énormément la concentration en ions NH^4 et on diminue par cela la solubilité du sel ammoniacal de la thyroxine, qui précipite à l'état cristallin. Nous fûmes tout de suite convaincus, par la ressemblance chimique avec la thyroxine naturelle, que nous avions le produit voulu; ce fut bientôt démontré physiologiquement par mon collègue Murray Lyon, qui prouva que la thyroxine syn-

thétique a quantativement la même action sur le métabolisme basai que le produit naturel. Le métabolisme basai d'un individu est la vitesse avec laquelle il brûle ses aliments en se reposant au lit. C'est une mesure des réactions indispensables, soit celles nécessaires aux mouvements de la respiration, du cœur, etc. On le mesure en dosant l'acide carbonique expiré. Une injection d'un milligramme de thyroxine élève le métabolisme basai de l'homme d'environ 3 0/0. En outre la glande thyroïde et la thyroxine accélèrent le développement des têtards, ce qui permet aussi un dosage physiologique, et prouve que la préparation synthétique est identique à la thyroxine de Kendail,

Dans le cas de l'autre hormone obtenue synthétiquement, l'adrénaline, le chimiste allemand, Stolz, a dû être désappointé par le fait que le produit naturel était presque deux fois plus actif. A quoi cela tient-il? L'adrénaline a un atome de carbone asymétrique, comme vous voyez vous-mêmes :



S'il m'est permis de passer rapidement en revue sa synthèse, je rappelle qu'on condense la pyrocatéchine avec l'acide monochloracétique, ce qui donne une dioxy-ω-chloro-acétophénone. On remplace l'atome de chlore par $NHCH^3$ et on réduit la cétone en alcool secondaire. On obtient l'adrénaline racémique. Or, l'adrénaline naturelle lévogyre est 12 à 16 fois plus active que la dextrogyre, et nn mélange en parties égales de ces deux corps a une activité à peine supérieure à la moitié de celle de l'adrénaline naturelle. Les fabricants allemands ont dû soumettre leur produit à une séparation des isomères optiques par les tartrates, unique exemple d'une telle séparation industrielle que je connaisse. C'est à cause de cette séparation, et d'autres difficultés techniques, que l'adrénaline synthétique, corps relativement simple, coûte probablement davantage que le produit naturel. C'est une chose que j'ai soupçonnée il y a deux années à Chicago et dans la fabrique de Parke, Davis à Détroit. Une capsule surrénale de bœuf ne renferme guère que 20-25 milligrammes d'adrénaline, mais chaque année on extrait chez Parke, Davis et Cie plusieurs millions de ces capsules surrénales, et leur extraction est assez simple.

Pour retourner à la thyroxine, elle aussi contient un atome asymétrique comme tous les amino-acides sauf le glycocolle. Cependant comme la thyroxine de Kendall est obtenue par une hydrolyse alcaline, elle a été racémisée, ce qui explique son identité avec le produit de synthèse. Néanmoins, dans la glande thyroïde, la thyroxine devrait être optiquement active, et ceci Harington (1928) l'a prouvé. Tout d'abord, il a pratiqué une scission du produit synthétique, problème encore plus difficile que la scission de l'adrénaline. Pour être exact, il faudrait plutôt dire que Harington a synthétisé les deux isomères lévo et dextro. Une vraie scission de la thyroxine elle-même est impossible, en raison de l'insolubilité

de ses sels. Harington a d'abord scindé la di-iodothyronine. Ce corps est un peu plus soluble que la thyroxine. Selon la méthode que Emile Fischer employait pour les amino-acides, la di-iodothyronine est transformée en dérivé formylé, ce qui abolit les propriétés basiques du groupe amino. Le corps devient ainsi franchement acide, et se combine avec des bases. Comme son poids moléculaire est de plus de 500, il ne forme que des sels amorphes avec les alcaloïdes ordinaires. Il fallut évidemment employer une base de faible poids moléculaire. L'α-phényl-éthyl-amine fut utilisée. Elle présente l'avantage d'exister sous ses deux formes actives, ce qui n'est pas le cas en général avec les alcaloïdes naturels. Après la scission le groupe formyle fut enlevé et ensuite les deux isomères optiques de la di-iodthyronine furent iodés et transformés en les deux thyroxines. Celles-ci avaient des rotations spécifiques de — 3°,2 et de + 2°,97. En fait d'action physiologique la thyroxine lévogyre s'est montrée environ deux à trois fois plus active que son stéréo-isomère. Il semble, d'après le nombre restreint des cas semblables qui ont été étudiés, que la proportion d'un à douze ou seize que présente l'adrénaline, est le seul de son espèce et que, généralement, la différence entre l'activité des stéréo-isomères est beaucoup moins marquée. Du point de vue téléologique nous pouvions supposer que la thyroxine gauche, la plus active des deux, se trouvait dans la glande ; Harington et Salter l'ont en effet prouvé tout récemment. Ils sont arrivés à obtenir la thyroxine naturelle optiquement active en traitant les protéines de la glande par des enzymes, ce qui avait déjà été essayé par plusieurs autres chimistes. La difficulté consistait à obtenir de la trypsine et de l'érepsine très actives, avec lesquelles Harington et Salter n'ont pas d'abord pu dépasser 50 0/0 d'iode ; la thyroxine était mélangée à un peptide très résistant et ne cristallisait qu'après une séparation compliquée. Enfin les auteurs ont obtenu une petite quantité de thyroxine ayant le même pouvoir rotatoire et la même action physiologique que la thyroxine lévogyre déjà obtenue par synthèse.

Harington et Randall ont aussi isolé de la glande thyroïde la di-iodotyrosine, donc la thyroxine est très probablement synthétisée dans la glande et il est probable que ces deux corps, la di-iodotyrosine et la thyroxine, représentent tout l'iode présent dans la glande, chacun de ces corps représentant environ la moitié de l'iode total.

Mesdames et messieurs! Ayant passé en revue les travaux récents qui se sont occupés de la glande thyroïde, j'aime à répéter, ce qui est du reste bien évident, que ces travaux ont été surtout effectués par M. Harington. Je lui ai donné quelques conseils, et j'ai pris part à la synthèse, mais je tiens à ce que vous sachiez que je ne m'en suis occupé que d'une façon secondaire. La partie de beaucoup la plus importante du travail a été accomplie par Harington. C'est mon bonheur d'avoir découvert un tel élève.

Passons maintenant rapidement en revue les autres hormones. A côté des deux hormones synthétisées, l'adrénaline et la thyroxine, il y en a deux autres que l'on a obtenues à l'état pur et cristallin, l'*insuline*, il y a environ huit ans, et tout récemment, l'*hormone*

œstrogène de l'ovaire. L'insuline, élaborée dans la partie endocrine du pancréas, abaisse la teneur en glucose du sang. L'absence d'insuline provoque le diabète; dans cette maladie le glucose sanguin augmente et est éliminé par l'urine sans être utilisé par l'individu. On peut combattre le diabète par injections hypodermiques d'insuline extraite de pancréas animal. Cette hormone est une matière protéique qui est rapidement inactivée par les sucs digestifs. Par conséquence on ne peut pas l'administrer par voie orale, comme l'on fait avec la glande thyroïde. C'est encore une fois un Américain, Abel, doyen des pharmacologistes des Etats-Unis et professeur à Baltimore, qui a pu cristalliser l'insuline, chose très difficile à cause de son poids moléculaire élevé. Le principe de sa méthode consiste en un changement très graduel du ph dans une solution fortement tamponnée. En alcalinisant lentement par l'ammoniaque et la pyridine, Abel a obtenu une sursaturation, au point isoélectrique, d'une fraction purifiée, qui alors se sépare en petits cristaux. Au début les chimistes émirent des doutes parce que l'activité absolue des cristaux n'est pas très grande, un peu plus grande seulement que la meilleure insuline du commerce. On imaginait que les cristaux n'étaient que le véhicule d'une substance adsorbée sur eux en petite quantité, comme il arrive lorsque l'on tente d'isoler des corps très actifs, comme l'hormone de l'hypophyse. Moi aussi j'avais des doutes, mais en visitant Abel il y a quelques années, j'ai vu que les cristaux sont bien formés, beaucoup mieux qu'une photographie publiée par Abel ne le faisait prévoir. On les a plus tard obtenus dans plusieurs laboratoires; Harington et Scott ont pu modifier la méthode en ralentissant la précipitation de l'insuline par addition d'une petite quantité de saponine; et il s'est montré, par un dosage très exact de plusieurs échantillons, dosage organisé par Dale à Londres. dans divers laboratoires (Culhane, Marks, Scott et Trevan), que tous les échantillons avaient la même activité physiologique; celle-ci s'accorde en outre avec les valeurs indiquées par Freudenberg et Dirscherl en Allemagne, et dernièrement obtenues dans le laboratoire d'Abel lui-même. Il n'y a donc pas nécessité de recourir à une « superinsuline » adsorbée sur les cristaux. Ce sont les cristaux même qui représentent l'hormone. Malheureusement celle-ci est très compliquée. Il semble qu'en général elle ait les propriétés d'une albumose. Elle accuse une teneur d'environ 3 0/0 de soufre, ce qui donne tout de suite un équivalent de mille. Le dosage de plusieurs amino-acides après hydrolyse, dans le laboratoire d'Abel, par du Vigneaud, Jensen et Wintersteiner, montre cependant que l'équivalent doit être encore plus élevé. Personnellement j'ai l'impression que le poids moléculaire de l'insuline ne peut pas être inférieur à six mille, ce qui n'offre pas beaucoup d'espoir aux chimistes organiciens.

La dernière hormone qui vient d'être cristallisée est celle de l'ovaire (œstrine, progynone). Pour son dosage on utilise les réactions sexuelles que détermine l'injection de cette hormone dans une souris privée d'ovaires. Butenandt employait comme matériel l'urine de femmes en couches. On a organisé la collection de cette urine dans à peu près la moitié des hôpitaux obstétriques de

l'Allemagne. L'hormone, appelée progynone par Butenandt, est une oxylactone non saturée de la formule $C^{23}H^{22}O^{3}$ ou $C^{24}H^{22}O^{3}$, très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, et peut être apparentée à la cholestérine et à l'acide cholalique. Des corps très semblables ont aussi été isolés par Laqueur, Dingemanse et Kober, par Doisy, Veler et Thayer et par Marrian. Leur activité est d'environ 8 millions unités de souris par gramme c'est-à-dire un gramme provoque l'œstrus chez 8.000.000 souris ovariectomisées. Comme un litre d'urine peut contenir seulement 20.000 de ces unités et que le rendement en cristaux ne dépasse pas 30 0/0 de la quantité totale, on se figure qu'il faut plusieurs tonnes d'urines pour obtenir un gramme de cristaux (1). L'hormone est accompagnée d'un corps inactif $C^{20}H^{32}(OH)^{2}$, un alcool bivalent, qui semble être dérivé de la cholestérine par raccourcissement de sa chaîne latérale.

Les principes des autres glandes endocrines n'ont pas été obtenus à l'état pur, quoique plusieurs d'entre eux aient été tellement concentrés qu'ils produisent des effets notables aux doses d'une fraction de milligramme. Ils sont plus solubles dans l'eau que dans les dissolvants organiques et se rapprochent en outre des polypeptides en étant comme eux hydrolysés par les ferments protéolytiques. Comme ils se trouvent dans les glandes en quantités minimes et sont facilement adsorbés sur les précipités formés dans leurs solutions, leur isolement présente des difficultés formidables. J'ai déjà mentionné la *sécrétine* de la muqueuse intestinale. L'*hypophyse* renferme plusieurs hormones; deux dans sa partie postérieure dont une a une action très forte sur l'utérus et est beaucoup employée en obstétrique; l'autre agit sur la pression sanguine et la sécrétion d'urine. La partie antérieure de l'hypophyse a une ou deux hormones très instables et mal connues, exerçant une influence remarquable sur la croissance et sur les glandes sexuelles. L'hypophyse a aussi une influence sur la couleur des animaux; la glande renferme un principe qui élargit les mélanophores, cellules contenant le pigment de la peau. La peau d'un animal privé d'hypophyse devient incolore, mais acquiert une couleur foncée après injection d'un extrait d'hypophyse. C'est par cette action hypophysaire que le caméléon change de couleur; plusieurs poissons plats, comme le turbot et la sole, adaptent aussi leur couleur aux objets environnants et deviennent peu visibles.

Permettez-moi enfin, mesdames et messieurs, de revenir à la thyroïde et à sa teneur en iode. En injectant une petite dose d'iodure de potassium dans la circulation d'un chien, Marine a pu constater qu'une grande partie de l'iode est bientôt capturé par la thyroïde, organe qui n'est qu'un sept-centième du corps entier. Exprimé d'une façon physicochimique, le coefficient de partage de l'iode entre la thyroïde et le reste du corps est donc très en faveur de la

(1) Au moment de corriger les épreuves de cette Conférence, j'ai connaissance d'un travail de MARRIAN qui vient de publier la formule $C^{18}H^{21}(OH)^{3}$; l'un des hydroxyles serait phénoliqae. La formule de Doisy a H^{2} en moins.

glande. On a calculé que la thyroïde humaine contient seulement 25 milligrammes d'iode, et en général l'homme, soumis à une alimentation variée, absorbe des quantités suffisantes d'iode. L'iode dans la nature se trouve presque entièrement dans la mer, et dans les terres qui ont été submergées par l'océan à des époques géologiques récentes. Cependant, dans certains pays, dans les Alpes, l'Himalaya, le nord-ouest des Etats-Unis la partie centrale de l'Angleterre, certaines parties de la Nouvelle-Zélande, etc., le sol et les eaux qui y ruissellent, n'ont pas assez d'iode et les habitants de ces districts souffrent de manque d'iode. Leur glande thyroïde ne peut pas fonctionner normalement. Elle augmente de volume pour s'efforcer de compenser le déficit et il en résulte une boursouflure du cou bien connue dans les vallées alpines sous le nom de goitre. Dans des cas extrêmes on a les crétins, les nains imbéciles. On dit que les Chinois ont déjà utilisé des éponges brûlées comme médicament contre le goitre, et ce fut Coindet de Genève qui en 1820, peu d'années après la découverte de l'iode par votre compatriote Courtois, l'employa sciemment contre le goitre. Vers le milieu du siècle dernier Chatin, l'hygiéniste français, a fait beaucoup d'analyses d'iode dans les eaux, les aliments, même dans l'atmosphère de Paris, et on a organisé la prophylaxie par l'iode en Savoie, et les vallées alpines de la France. Comme prophylaxie, Chatin suggéra une quantité de 30 milligrammes d'iode par an, mais le sel de table iodé de cette époque renfermait 100 à 500 milligrammes d'iodure de potassium par kilo, quantité trop grande et déjà nuisible à la longue, de sorte que ces premiers essais prophylactiques ont été abandonnés. En 1867, Saint-Lager publia ses *Etudes sur les causes du crétinisme et du goitre endémique* et y mentionna 42 prétendues causes de cette maladie (y compris la vraie cause, la carence d'iode) et conclut que la plupart des hygiénistes français avaient comme lui l'impression que l'on ne savait rien des causes du goitre. Il écrivait : « Dans le choix des eaux [potables], ne pas se fier aux analyses chimiques, et considérer avant tout l'expérience physiologique des populations. Puisque les chimistes ignorent complètement la nature du principe goitrigène et les moyens de le reconnaître, il est inutile de leur demander des conseils à ce sujet. » Il faut se rappeler que c'était trente ans avant la découverte de l'iode dans la thyroïde par Baumann. Ce n'est qu'en 1917 que la prophylaxie a été reprise, par Marine et Kimball, en Amérique. Depuis 1922 les autorités de la plupart des cantons suisses fournissent un sel de table iodé, qui renferme cependant seulement 0.005 milligramme d'iodure par kilo et plus de la moitié de la population suisse s'en sert. Celui qui consomme 10 grammes de ce sel par jour prend 18 milligrammes d'iode par an, soit quelques centièmes de la quantité employée il y a soixante ans.

La corrélation entre le goitre et l'iode dans la nature a été beaucoup étudiée en Suisse. Je vous montre cependant les résultats obtenus avec plus de deux millions de recrues nord-américaines (Mc Clendon et Williams). Il y a concordance parfaite entre l'incidence du goitre parmi eux et la teneur en iode des principales rivières. Les parties du continent, vers le nord-ouest, sont les plus

anciennes et ont perdu beaucoup de leur iode. Les parties méridionales ont plus récemment surgi de la mer. Dans la région des Grands Lacs on a longtemps employé l'iode pour s'assurer d'un bon rendement de laine dans l'élevage des moutons et, pour revenir à la thyroxine, les thyroïdes riches en iode que Harington a employés dans ses recherches ne provenaient pas de l'Europe, comme l'imaginait Kendall (qui n'avait pu répéter nos expériences), mais de l'Argentine, région très riche en iode, pays d'où les chimistes tirent maintenant presque tout l'iode dont nous avons besoin.

Mesdames, messieurs ! En terminant, je désire remercier le Conseil de la Société chimique de France du grand honneur qu'il m'a fait en m'invitant à faire cette conférence. Cela a été pour moi un grand plaisir de revenir à Paris, et de rencontrer une fois de plus mes collègues français. Veuillez m'excuser si j'ai trop écorché votre belle langue.

BIBLIOGRAPHIE ALPHABÉTIQUE.

ABEL, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **12**, 132 (1926).
ABEL, GEILING, ROUILLER, BELL et WINTERSTEINER, *J. Pharm. Exp. Ther.*, **31**, 65 (1927).
BAUMANN, *Z. physiol. Chem.*, **21**, 319 (1895-1896).
BAYLISS et STARLING, *J. Physiol.*, **28**, 325 (1902).
BUTENANDT, *Naturwissensch*, **17**, 879 (1929).
BUTENANDT et ZIEGNER, *Z. physiol. Chem.*, **188**, 1 (1930).
CULHANE, MARKS, SCOTT et TRRVAN, *Biochem. J.*, **23**, 397 (1929).
DOISY, VELER et THAYER, *J. biol. Chem.*, **86**, 499; **87**, 357 (1930).
FREUDENBBRG et DIRSCHERL, *Z. physiol. Chem.*, **180**, 212 (1928).
HARINGTON, *Biochem. J.*, **20**, 293, 300 (1926).
HARINGTON, *Biochem. J.*, **22**, 1429 (1928).
HARINGTON et BARGER, *Biochem. J.*, **21**, 169 (1927).
HARINGTON et RANDALL, *Biochem. J.*, **23**, 373 (1929).
HARINGTON et SALTER, *Biochem. J.*, **24**, 456 (1930).
HARINGTON et SCOTT, *Biochem. J.*, **23**, 384 (1929).
HENZE, *Z. Physiol. Chem.*, **51**, 64 (1907).
KENDALL, *J. Biol. Chem.*, **20**, 501 (1915); **39**, 125 (1919).
LAQUEUR, DINGEMANSE et KOBER, *Nature*, **125**, 90 (1930).
MARINE, *J. Biol. Chem.*, **22**, 547 (1915).
MARINE et KIMBALL, *J. Lab. Clin. Med.*, **3**, 40 (1917).
MARRIAN, *Biochem. J.*, **24**, 435, 1021 (1930).
Me CLENDON et WILLIAMS, *J. Amer. Med. Assoc.*, **30**, 600 (1923).
OLIVER et SCHAFER, *J. Physiol.*, **16**, i (1894) *Proc. Physiol. Soc.*
STEPHEN, *J. Chem., Soc.*, **127**, 1874 (1925).
STOLZ, *D. ch. G.*, **37**, 4149 (1904).
du VIGNEAUD, JENSEN et WINTERSTEINER, *J. Pharm. Exp. Ther.*, **32**, 367 (1928).
WHEELER et JAMIESON, *Amer. Chem. J.*, **33**, 369 (1905).
WHEELER et MENDEL, *J. Biol. Chem.*, **7**, 1 (1909).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 90. — Oxy-combinaisons polyatomiques qui se forment pendant la synthèse des hydrosols électronégatifs. V. Oxy-acides; par A. DOUMANSKY et A. G. IAKOVLEV.

(10.6.1930.).

1° Dans les travaux précédents nous avons étudié par la méthode des coordonnées triangulaires de Gibbs les propriétés peptisantes des alcools polyatomiques (1) et des sucres (2) au moment de la formation de la micelle colloïdale, et nous avons montré à l'aide de cette méthode l'analogie qui existe entre les réactions de ces deux types d'oxy-combinaisons.

Nous avons eu en outre l'occasion de comparer les propriétés peptisantes de ces substances et d'observer la relation entre cette propriété et la structure des molécules de la combinaison organique. Dans les recherches faites avec M. B. G. Zaprometov (3) nous avons comparé les diagrammes triangulaires obtenus pour la mannite et pour le tartrate de sodium et nous avons signalé leur différence.

Mlle T. P. Tiagelova (4) a utilisé dans ses recherches le citrate de sodium comme peptisateur, et elle a montré que les phénomènes qui se produisent pendant la synthèse des hydrosols des hydroxydes en présence des oxy-acides sont de beaucoup plus compliqués que les phénomènes qu'on a observés en présence des alcools et des sucres.

Nous avons développé sur toute une série d'exemples la méthode de l'acide tartrique pour la synthèse des sols électronégatifs et le but de ce travail est de comparer l'action peptisante des oxy-acides divers par la méthode des coordonnées triangulaires.

Nous avons étudié les systèmes des solutions suivantes :

$FeCl^3$ 0,1*n* [A] ; NaOH 0,1*n* [B] ; Na-sel de l'acide 0,1*n* [C].

Outre la NaOH nous avons employé pour comparaison NH^4OH de la même concentration.

Les résultats obtenus avec les sels des oxy-acides ont été com-

(1) A. Doumansky et V. M. Simonova, *Journ. Soc. phys. chim. Russe*, 1930, t. 62. p. 729 ; K. Z., 51.210 (1930).

(2) A. Doumansky et L. G. Krapivina, *Journ. Soc. phys. chim. Russe*, 1930, t. 62.

(3) A. Doumansky et B. G. Zaprometov, *Journ. Soc. phys. chim. Russe*, 1030, t. 62, p. 749.

(4) A. Doumansky et T. P. Tiagelora, *Journ. Soc. phys. chim. Russe*, 1930, t. 62.

parés avec les sels sodiques des acides organiques habituels correspondants.

Les expériences suivantes ont été faites et les actions des sels des acides suivants ont été comparées :

a) De l'acide acétique CH^3CO^2H et de l'acide glycolique $CH^2.OH.CO^2H$,

b) De l'acide succinique $(CH^2CO^2H)^2$ et de l'acide malique $CH.CO^2H.CH(OH)CH^2H$, ainsi que de l'acide tartrique $(CH.OH.CO^2H)^2$.

c) De l'acide citrique $(CH^2)^2C(OH)(CO^2H)^3$.

2. La première série de comparaisons se rapporte à l'action peptisante du glycolate de sodium avec celle de l'acétate de sodium. On voit sur la figure 1 qu'en présence de l'acétate de sodium on n'obtient pas de sols électronégatifs ; toute la partie droite du triangle, jusqu'à la ligne équivalente BE est occupée par la région

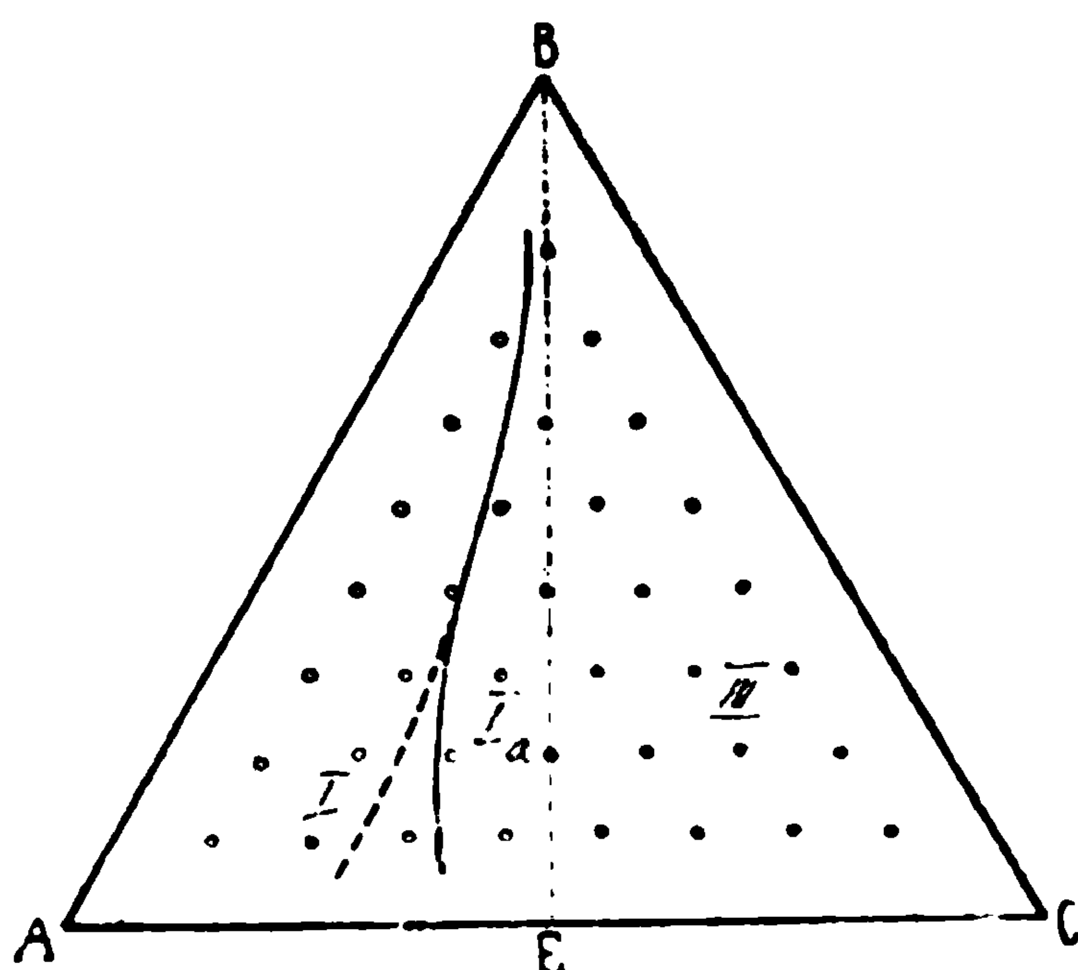


Fig. 1.

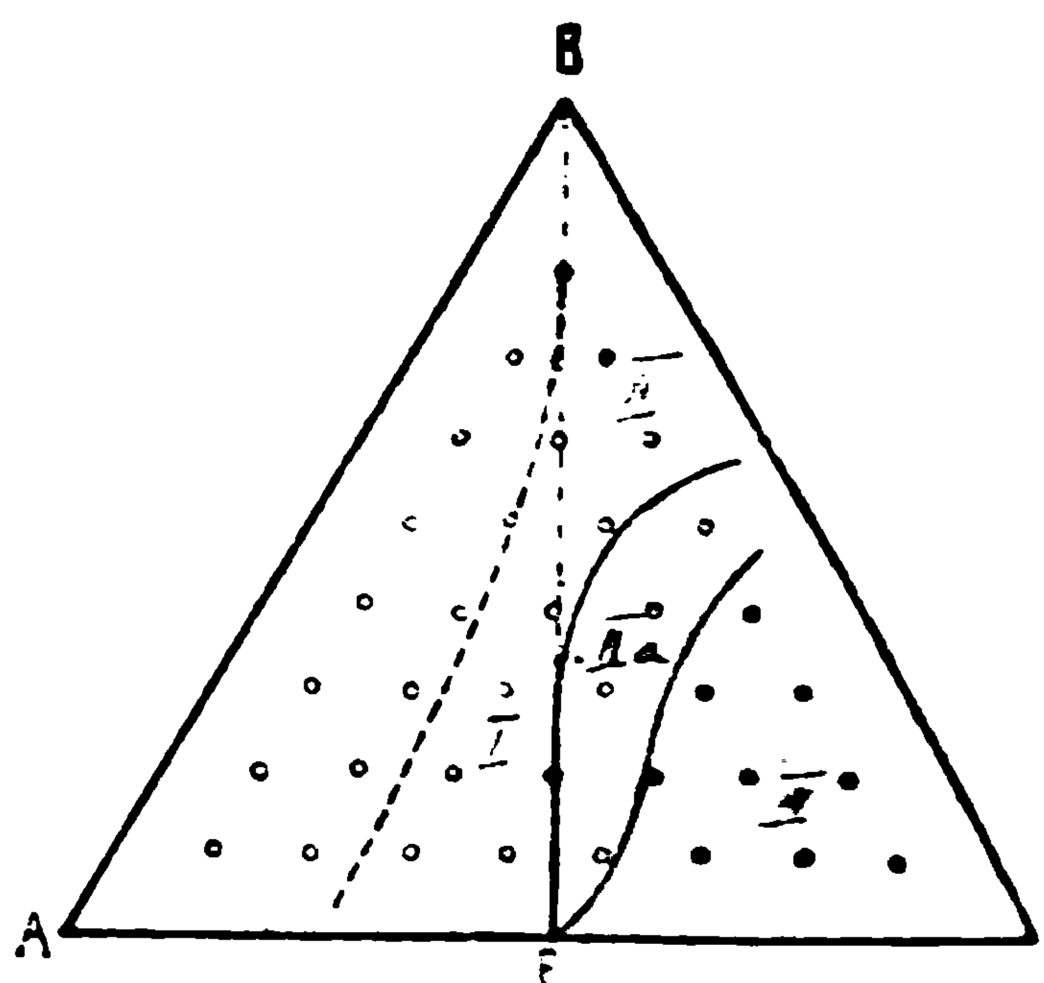


Fig. 2.

des dépôts, sous une solution limpide incolore. La zone des sols positifs existe, mais à mesure du rapprochement des sols de la ligne équivalente, ils montrent une dispersion plus petite, ils sont troubles et forment facilement des précipités (v. la région I*a*) ; vers le côté AB du triangle, au contraire, le pouvoir dispersif augmente et les sols à grande dispersion de la région I deviennent des solutions moléculaires ordinaires. En présence de glycolate de sodium l'aspect change, comme on le voit sur la figure 2 La région des précipités III se déplace vers l'angle droit et couvre une plus petite surface. Cette région est voisine de la région II*a* des sols négatifs troubles, avec un précipité, qui dans la partie supérieure du triangle passe dans la région II des sols bruns électronégatifs limpides, et sur la gauche de la ligne équivalente DE passe dans les sols électropositifs I. Ces deux exemples montrent très bien le rôle du radical OH dans la formation des sols.

3. La seconde série se rapporte aux acides dibasiques. Nous avons construit les triangles pour les sels des acides : succinique (*fig.* 3), malique (*fig.* 4) et tartrique (*fig.* 5). En comparant les diagrammes obtenus, on voit que le succinate de sodium n'est pas un peptisateur, sa double base produit une coagulation du sel élec-

tropositif, comme le montre la vaste région de coagulation III, non seulement du côté droit et négatif du triangle, mais dans une partie considérable du côté gauche (voir la région III). Les sols positifs ne se trouvent que dans les régions I et I*a* (*) (troubles et avec résidu).

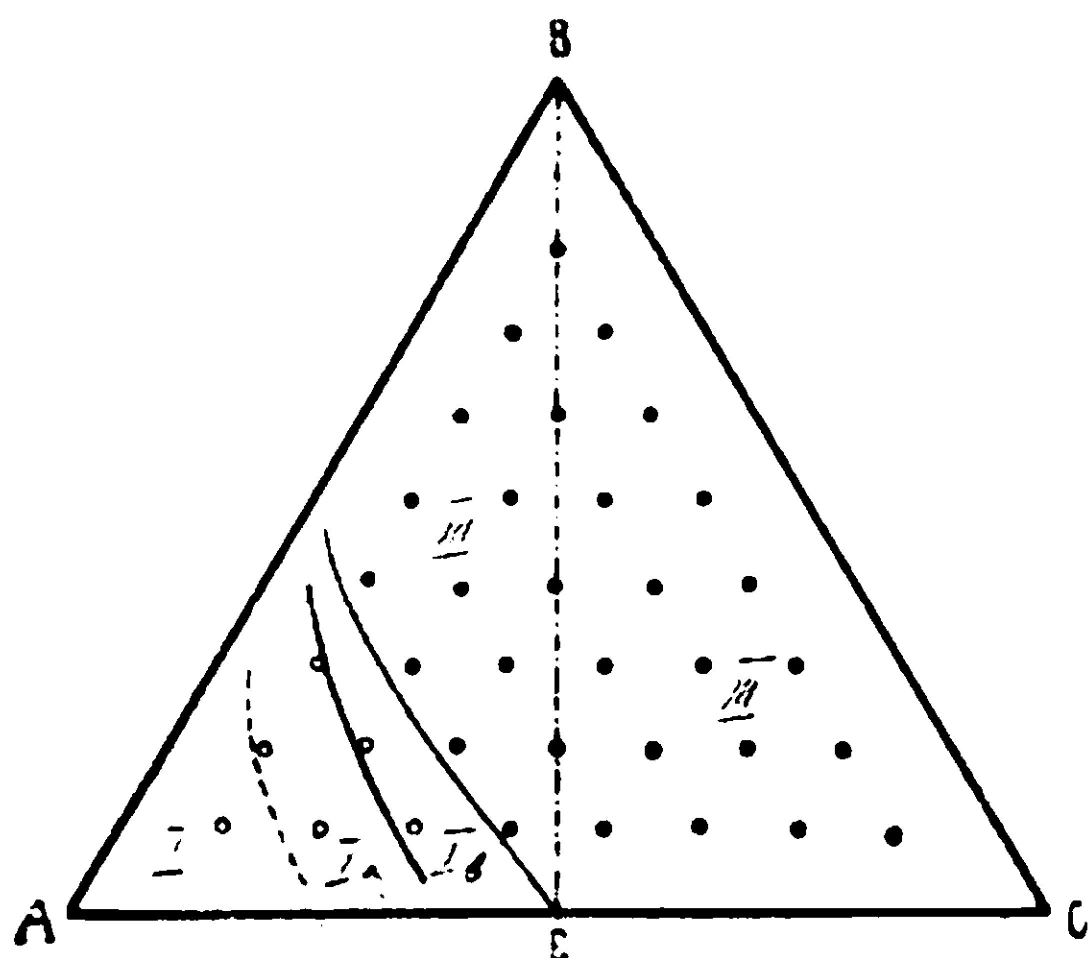


Fig. 3.

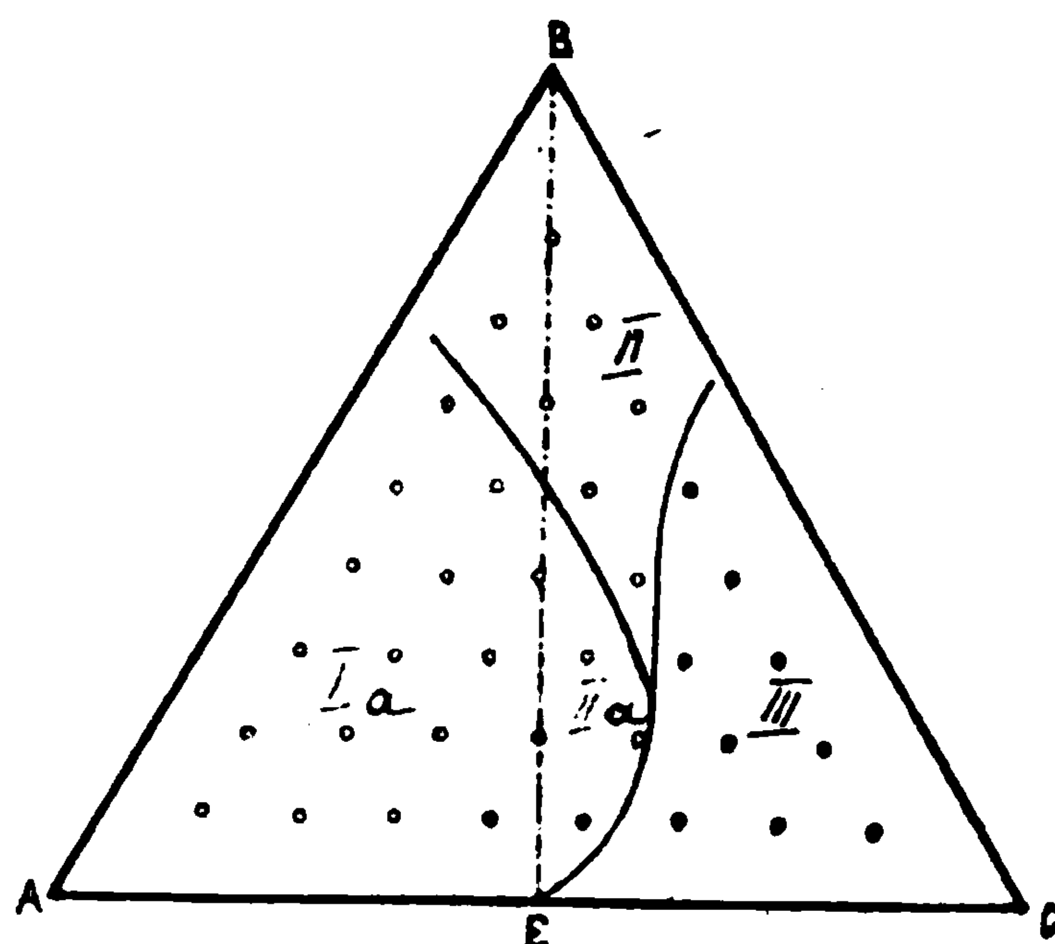


Fig. 4.

Le malate de sodium, qui contient un seul oxy-groupe, produit la peptisation déjà dans la partie électronégative du triangle (région II de la figure 4) et le tartrate de sodium, qui contient deux oxy-groupes, ne donne pas de précipité dans la partie électronégative du triangle On peut donc disposer ces acides dans l'ordre de leur propriété peptisante de la manière suivante :

Acide succinique < acide malique < acide tartrique, ce qui veut

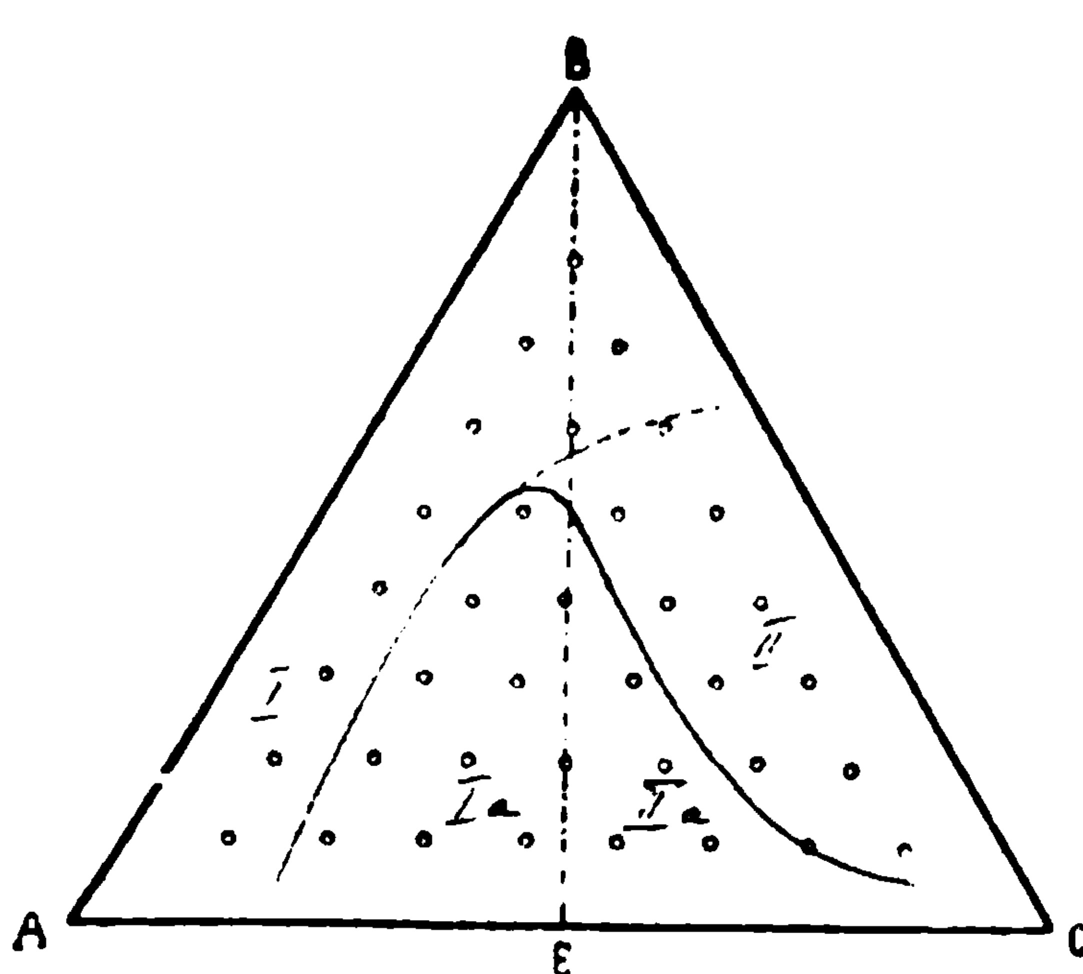


Fig. 5.

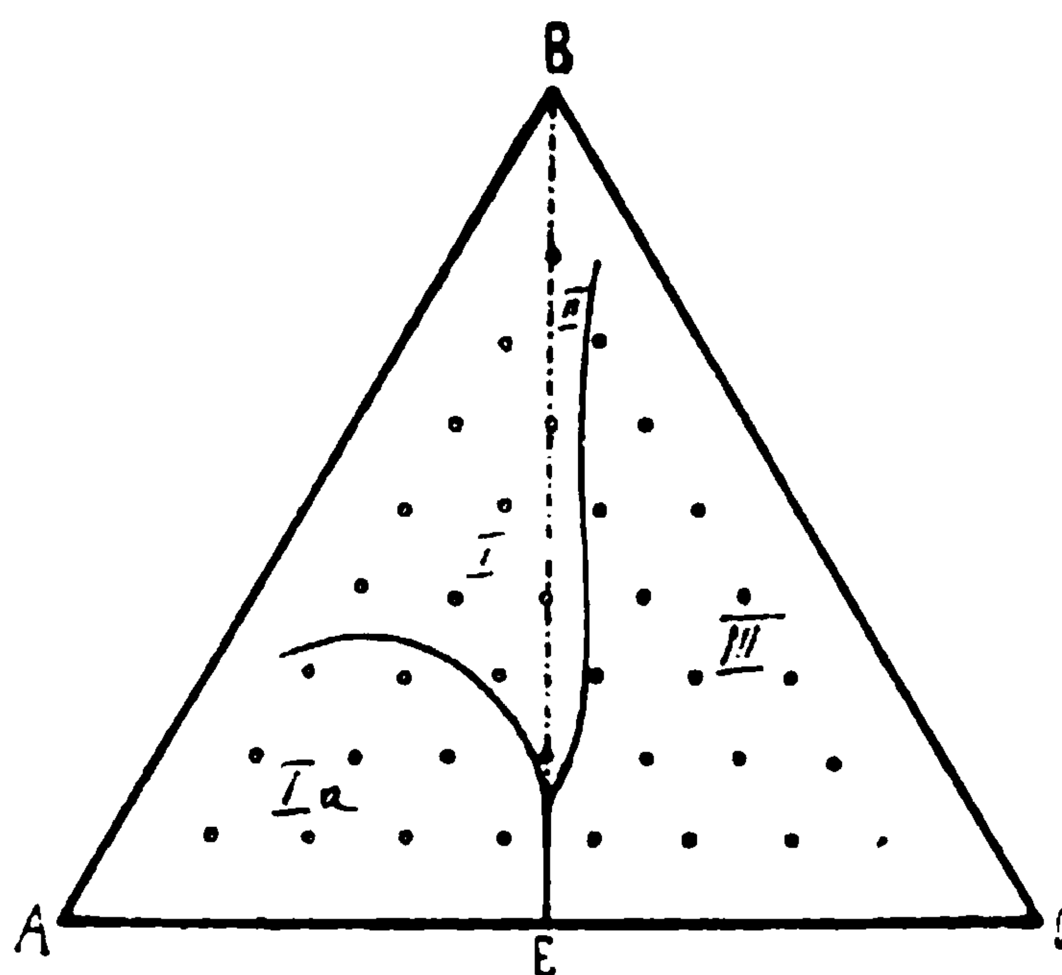


Fig. 6.

dire que l'action peptisante augmente avec le nombre des groupes hydroxyles. Pour le citrate de sodium on voit sur la figure 6, que l'acide citrique, possédant trois carboxyles et un hydroxyle est un mauvais peptisateur et que la région II des sols électronégatifs est excessivement petite.

(*) La région I*b* est une région des sols tixotropiques.

4. L'analyse des diagrammes montre que, dans tous les cas, l'angle du côté droit du triangle, qui correspond au maximum de NaOH, est occupé par la région du précipité, et les sols peu basiques n'occupent que la région II. Il s'ensuit qu'un excès de basicité

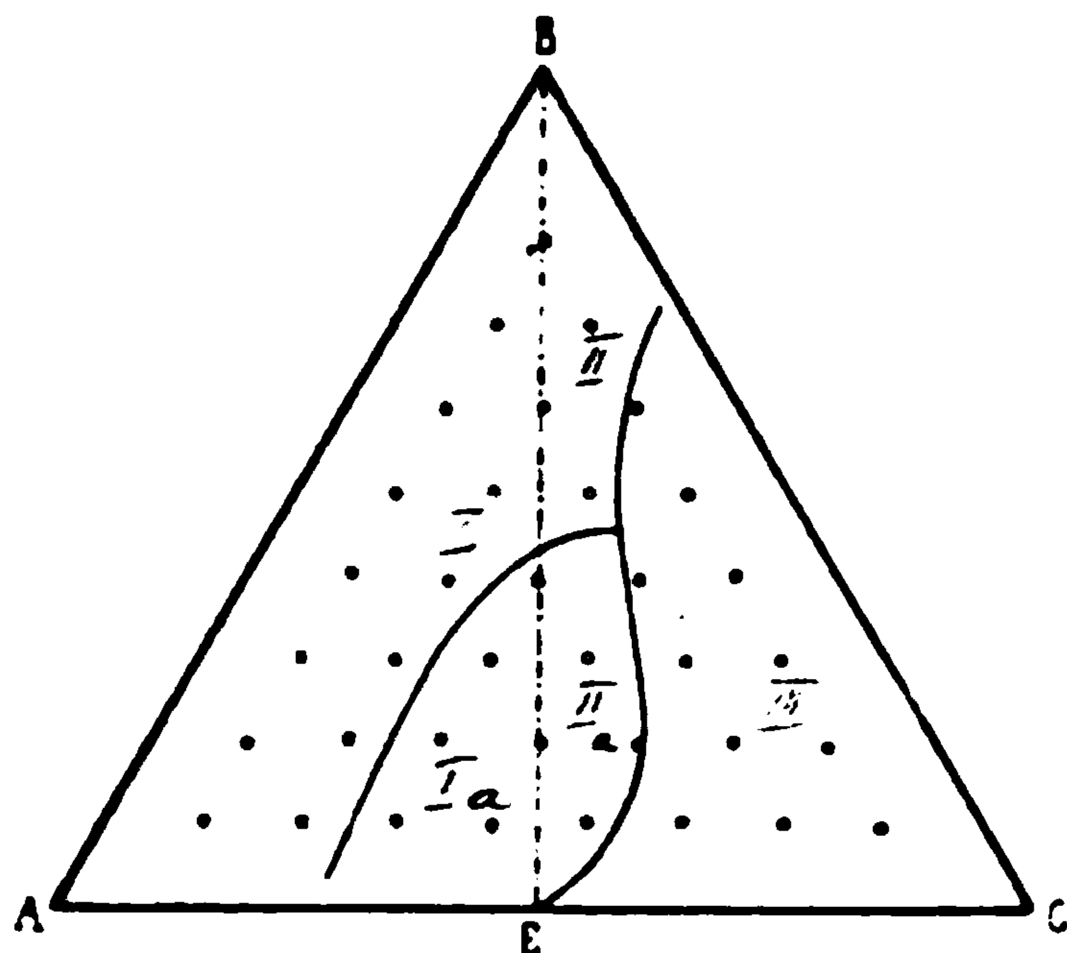


Fig. 7.

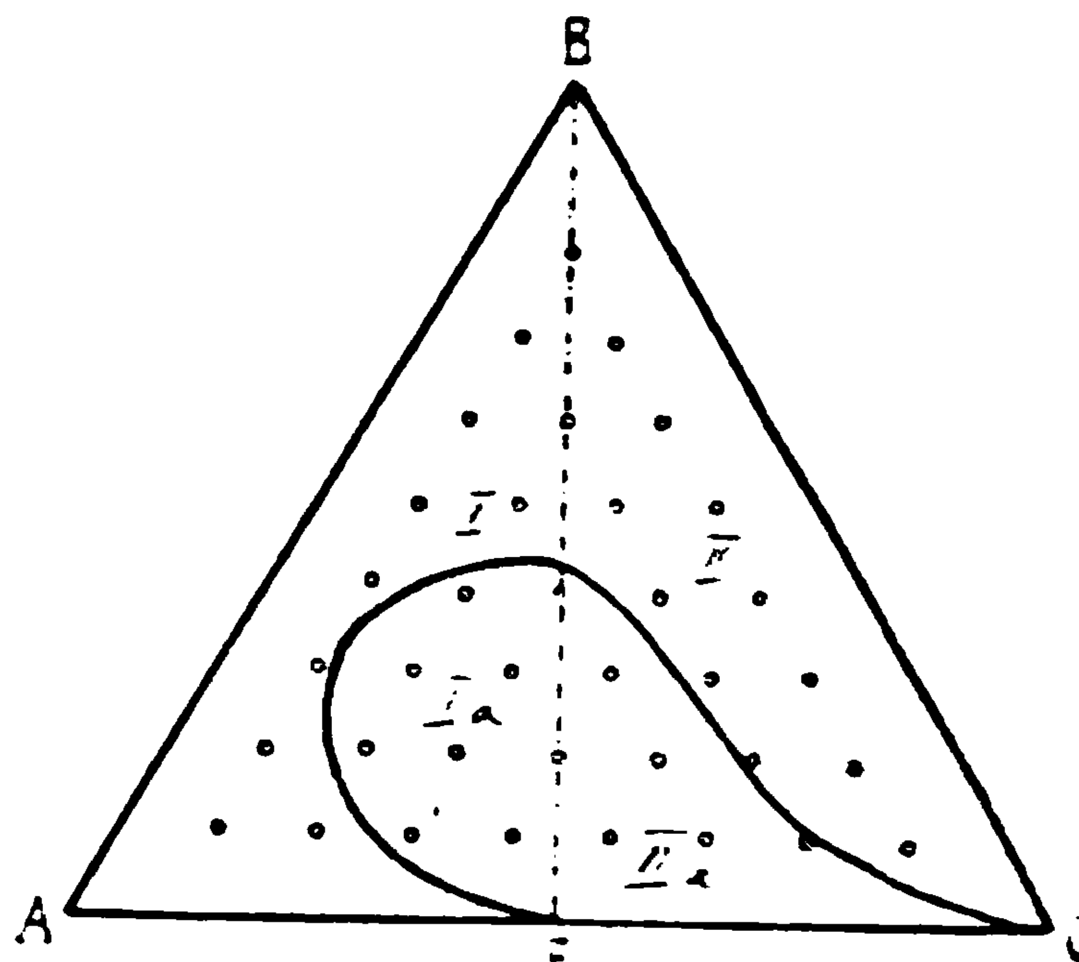


Fig. 8.

retarde la peptisation. Pour le prouver, la solution de NaOH a été remplacée par une solution de NH^4OH de même concentration. Les diagrammes des figures 7-9 confirment nos considérations.

La solution de NH^4OH a une concentration beaucoup plus faible en ions OH et donne une région beaucoup plus petite de précipités et une région plus grande des sols (les triangles : Na-malique (*fig.* 7), Na-tartrique (*fig.* 8) et Na-citrique (*fig.* 9). Cela est très

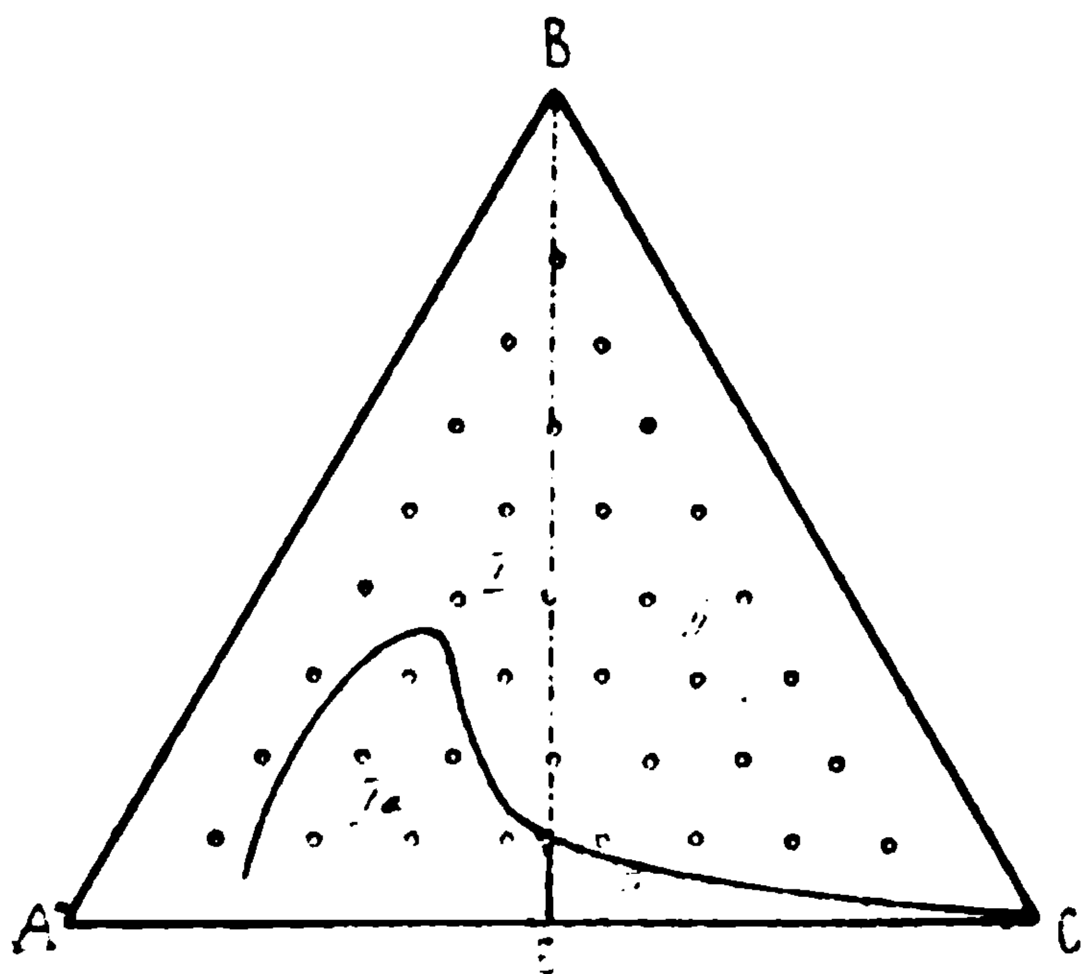


Fig. 9.

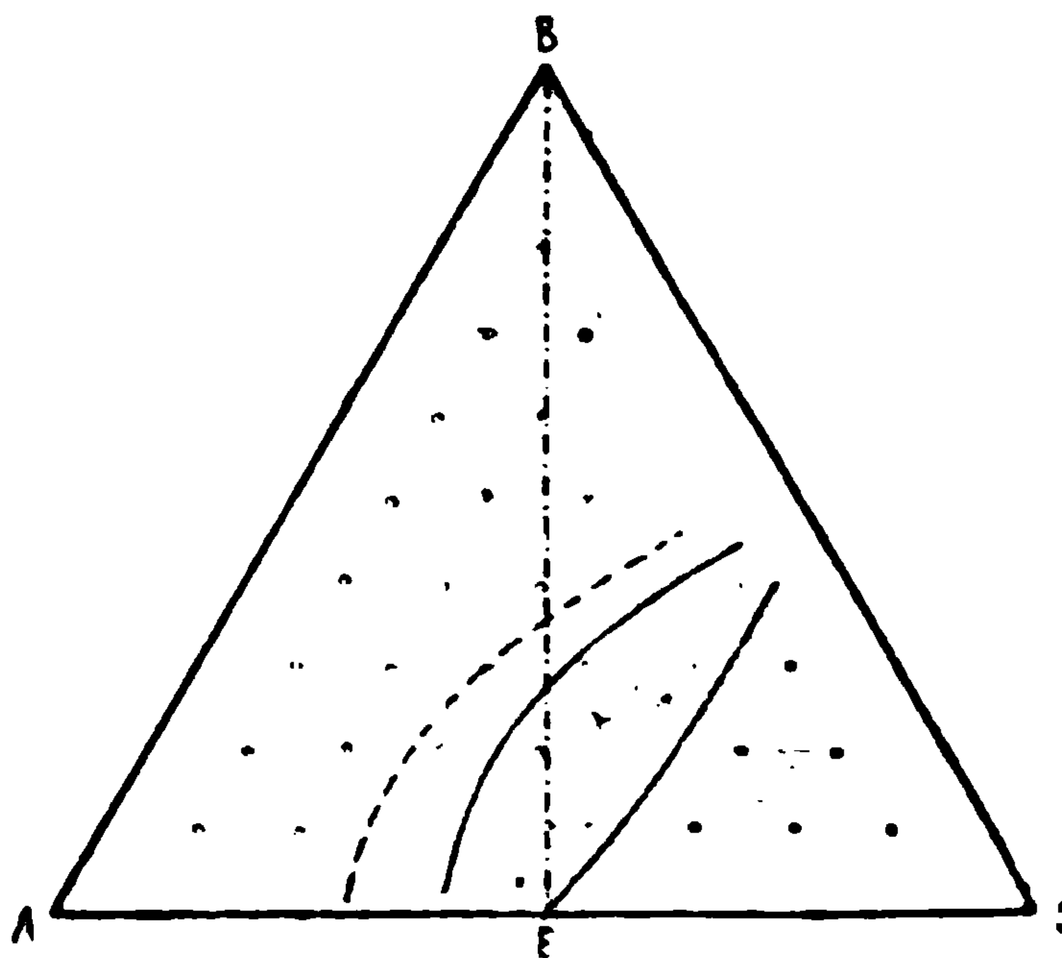


Fig. 10.

accentué pour l'acide glycolique : sur le triangle glycolate de Na-$FeCl^3$-NH^4OH on ne remarque pas de régions avec dépôts, tous les points du triangle correspondent ou bien aux solutions ou sols. (Nous n'avons pas reproduit ce triangle.)

5. Avec le temps le système : $FeCl^3$-NaOH-sel sodique de l'acide

varie et on remarque un changement dans les dimensions des régions. Par exemple, au bout de deux mois la région des précipités III avait diminué pour le glycolate de sodium (comparer les figures 10 et 2), la région des précipités avec les sols électronéga-

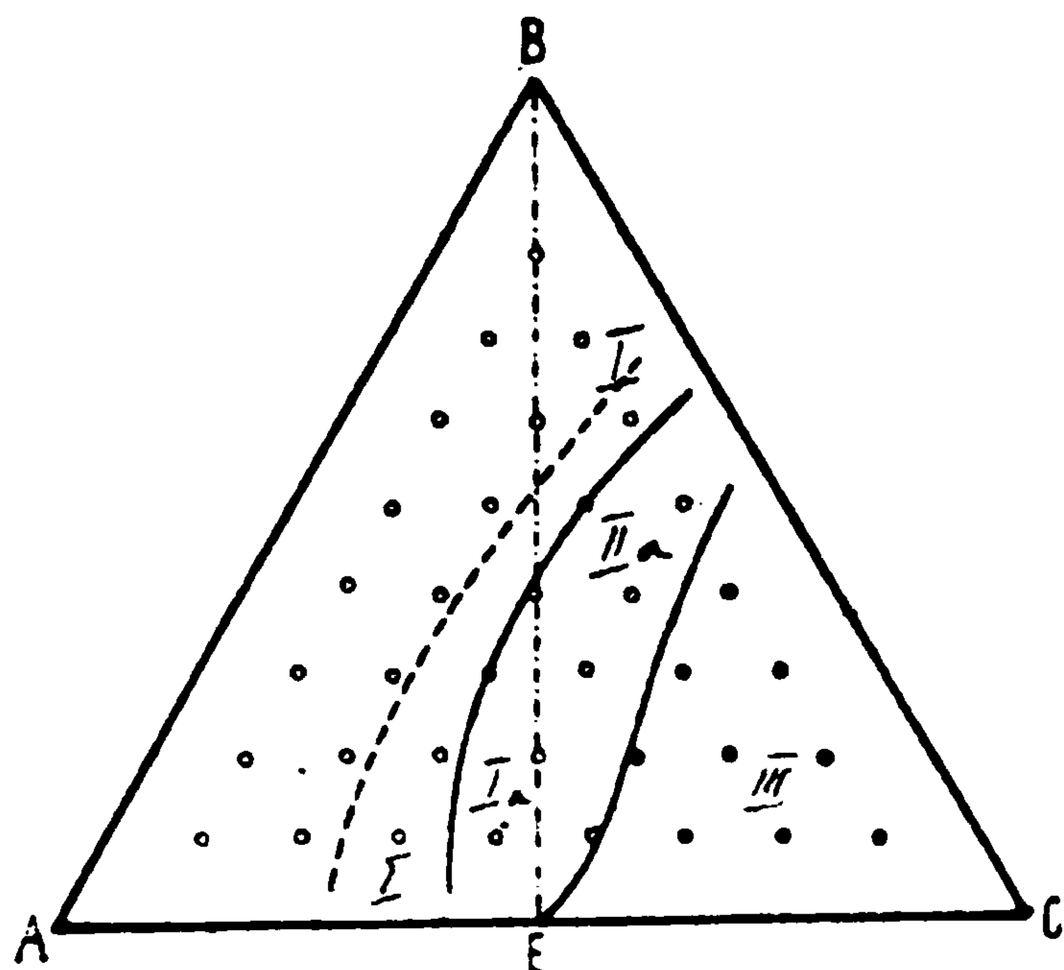


Fig. 11.

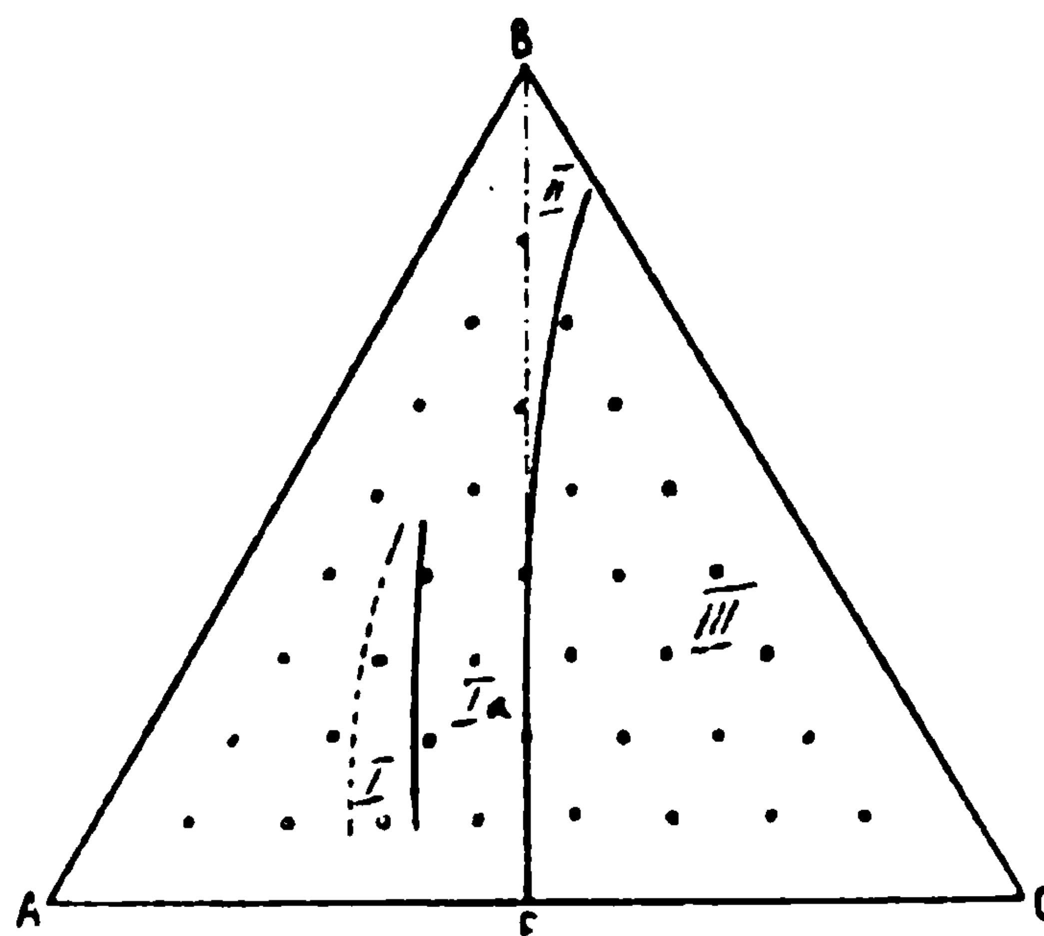


Fig. 12.

tifs II*a* avait bougé à droite : la région du grand pouvoir dispersif, sur le côté gauche de la ligne pointillée avait augmenté. La même chose a été observée pour l'acide malique (*fig.* 11); pour l'acide citrique (*fig.* 12); la région des précipités III ne varie pas, la région II des sols négatifs diminue un peu et les zones des sols troubles positifs I*a* et la zone des solutions vertes I deviennent plus prononcées.

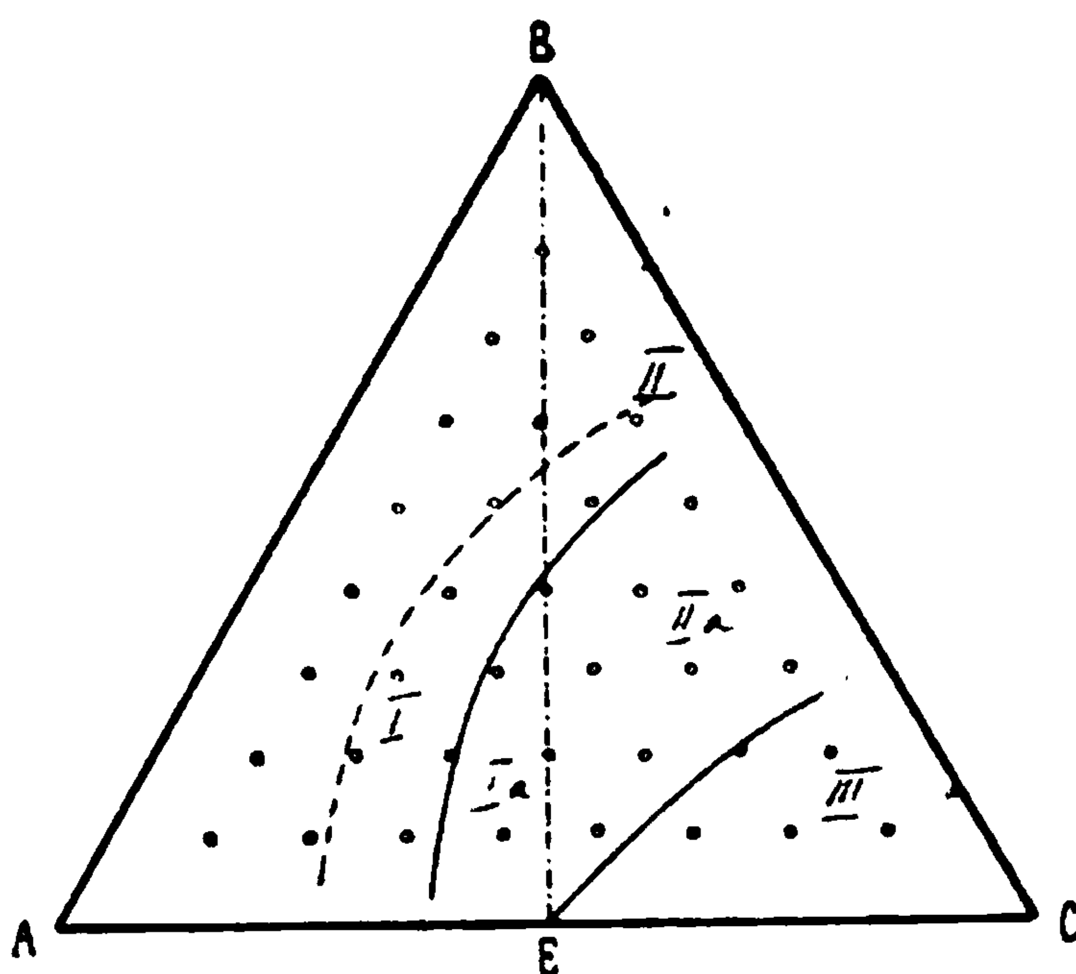


Fig. 13.

Le diagramme pour l'acide tartrique, comme on le voit sur la figure 5, diffère au début des diagrammes des autres acides (le précipité se trouve au sommet (C), mais au bout de deux mois le système change et son diagramme devient pareil à celui des autres oxy-acides en présence de NaOH, comme on le voit sur la figure 13.

6. En résumant les résultats obtenus, nous trouvons que :

a) Les oxy-acides donnent les diagrammes de peptisation

$Fe(OH)^3$ dans les systèmes : sel sodique de l'oxy-acide-$FeCl^3$–NaOH et sel sodique de l'oxy-acide–$FeCl^3$-NH^4OH.

b) Les diagrammes contiennent les régions des dépôts III ; les régions des précipités avec les sols électronégatifs troubles II*a*, les régions des sols électronégatifs sans précipités II, les régions des sols électropositifs avec précipités (troubles) I*a*, les régions des sols électropositifs sans précipités I ; ensuite du côté AB se trouvent les solutions.

c) L'équilibre se forme très lentement dans les systèmes.

d) On peut disposer les acides d'après leur propriété peptisante dans l'ordre suivant : acide tartrique > acide glycolique > acide malique > acide citrique.

e) L'augmentation du nombre des groupes OH contribue à l'augmentation des propriétés peptisantes de l'acide (comparer les acides tartrique, malique et succinique).

f) La substitution de l'ammoniaque au NaOH augmente les propriétés peptisantes, comme on le voit pour les acides glycolique et citrique.

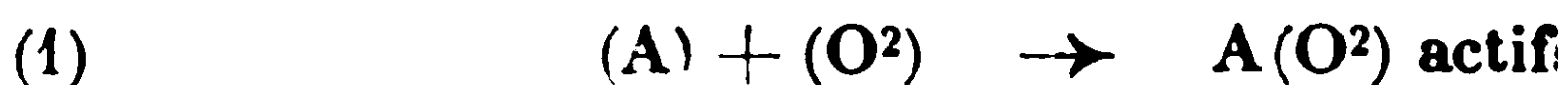
(Laboratoire de la chimie des colloïdes
de l'Institut agricole de Voronèje.)

N° 91. — Sur l'autocatalyse dans l'oxydation. IV. Sur le mécanisme de l'action anti-oxygène (1); par MM. G. DUPONT et J. ALLARD.

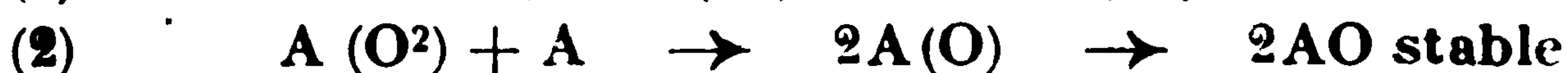
(20.8.1930.)

On a beaucoup discuté sur le mécanisme de l'action anti-oxygène. MM. Moureu et Dufraisse, dans leur remarquable mémoire présenté au 2e Congrès de Chimie de l'Institut Solvay (p. 547 et suivantes) ont résumé les diverses théories émises. Après avoir indiqué pourquoi celles-ci ne pouvaient à leur gré, donner satisfaction, ils ont eux-mêmes formulé une théorie générale qui peut se résumer ainsi :

A étant le corps auto-oxydable et B l'anti-oxygène, ils admettent comme agent d'oxydation, un peroxyde $A(O^2)$ qui se forme tout d'abord ; d'après eux, le processus le plus général de l'oxydation serait le suivant :



$$(1) \qquad (A) + (O^2) \rightarrow A(O^2) \text{ actif}$$

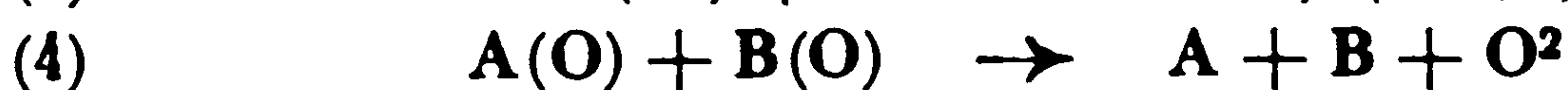


$$(2) \qquad A(O^2) + A \rightarrow 2A(O) \rightarrow 2AO \text{ stable}$$

L'anti-oxygène agirait en désoxydant le peroxyde $A(O^2)$ par une réaction couplée (oxydes antagonistes) :



$$(3) \qquad A(O^2) + B \rightarrow A(O) + B(O)$$



$$(4) \qquad A(O) + B(O) \rightarrow A + B + O^2$$

Cette hypothèse a le mérite de rattacher l'action antioxygène

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 60 et p. 147.

à l'action réciproque des peroxydes. Elle a, toutefois, provoqué d'assez vives critiques dont les principales sont les suivantes :

a) Comment les molécules si rares d'anti-oxygène (par exemple 1 molécule contre 10.000 de A) peuvent-elles remplir leur rôle d'une façon aussi parfaite? Pour concevoir une destruction presque complète de $A(O^2)$ suivant la réaction 3, il faut admettre :

1° Que la réaction 2 est lente.

2° Que les réactions 3 et 4 sont au contraire très rapides.

Pour 2 et 3, les vitesses de réaction sont en effet :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = K_2 \,.\, C_{AO^2} \,.\, C_A \qquad \left(\frac{dx}{dt}\right)_3 = K_3 \,.\, C_{AO^2} \,.\, C_B$$

Or, si l'on suppose que C_B est de l'ordre de $\frac{C_A}{10.000}$, pour que, comme le cas en est assez fréquent, la vitesse d'oxydation soit $\frac{1}{1000}$ de celle observée sans catalyseur, il faudrait que $K_3 = 10^7 K_2$.

b) D'après ce qui précède, B *devrait être beaucoup plus* oxydable que A en présence de AO^2 (10^7 fois plus dans le cas ci-dessus) et cette aptitude devrait, semble-t-il, se retrouver vis-à-vis des autres agents d'oxydation. L'expérience ne semble pas le démontrer : l'hydroquinone est beaucoup moins oxydable que l'acide abiétique ou le pinène, vis-à-vis desquels il agit comme anti-oxygène, et nous avons signalé (2) que l'acide sulfurique lui-même, est anti-oxygène vis-à-vis de l'acide abiétique.

c) Les catalyseurs organiques d'oxydation positive s'épuisent en général assez rapidement. L'action anti-oxygène, celle de l'hydroquinone, par exemple, se conserve presque indéfiniment. Cette conservation paraît assez peu compatible avec le travail chimique intense que l'on suppose produit par les molécules.

Il semble donc que la théorie de Moureu et Dufraisse ne soit applicable qu'à des cas particuliers. Nous avons signalé un de ces cas dans notre précédente note (3) : un pro-oxygène très puissant, l'abiétate de cobalt, devient nettement anti-oxygène lorsqu'il agit à de très faibles concentrations. Cette action anti-oxygène peut être attribuée à l'action des deux peroxydes antagonistes, celui du catalyseur et celui de l'acide abiétique, quand les concentrations sont telles que ces deux peroxydes se forment avec des vitesses comparables.

Théorie de l'action anti-oxygène dans le cas de l'acide abiétique.

Dans le cas d'auto-oxydation de l'acide abiétique une hypothèse beaucoup plus satisfaisante se présente à l'esprit, et elle nous paraît, nous le verrons, susceptible d'une assez large généralisation.

Nous avons montré, que cette oxydation est nettement une autocatalyse dans laquelle (A représentant une molécule d'acide abié-

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 150.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 942.

tique) l'agent catalytique normal est un oxyde A (O) qui, au début de la réaction au moins, est en très faible quantité. *On conçoit aisément qu'un corps convenable B puisse détruire ou réduire l'action de ce catalyseur A (O) soit en s'associant à lui sous forme de complexe ou de combinaison, soit en provoquant sa transformation en une forme stable,* non oxydable spontanément, soit en détruisant le peroxyde AO (O^2), au fur et à mesure qu'il se forme pour donner un oxyde inactif.

Dans les deux premières hypothèses, par exemple, on opposerait à une réaction que nous avons montré être lente :



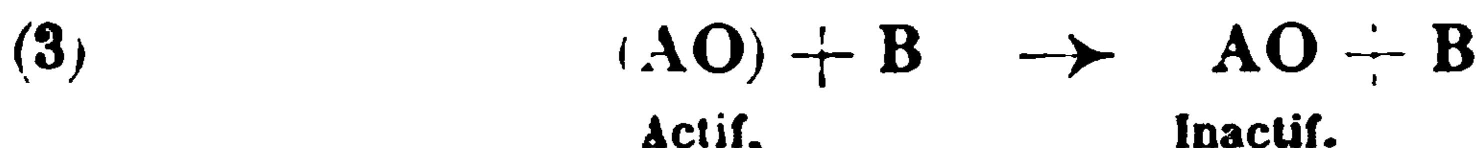
(1) $(AO) + (O^2) \rightarrow (AO)(O^2)$

une autre réaction, telle que la suivante :



(2) $(AO) + B \rightarrow AOB$

ou



(3) $(AO) + B \rightarrow AO + B$
Actif. Inactif.

On comprend ici aisément pourquoi cette action anti-oxygène peut être obtenue avec une très faible proportion de corps puisque les molécules anti-oxygène n'ont toujours à agir que sur un nombre très faible de molécules actives A (O), nombre qui ne peut s'accroître par le fait même que l'oxydation est empêchée.

Nous allons, dans ce qui va suivre, chercher à vérifier et à préciser cette théorie par quelques conséquences, mais disons de suite qu'elle nous paraît susceptible d'une assez large généralisation. Tous les terpènes étudiés par nous (pinène, nopinène, carène, limonène) présentent le caractère d'une autocatalyse d'oxydation. Ce phénomène est déjà signalé dans le cas de l'oxydation des huiles siccatives et d'un grand nombre de corps oxydables (4).

Dans tous les cas, c'est un oxyde intermédiaire AO^x qui fixe l'oxygène de l'air en donnant un peroxyde $AO^x (O^2)$ agissant sur les molécules A pour donner, au moins en partie, naissance à de nouvelles molécules AO^x :



$$x AO^x(O^2) + 2A = (2 + x) AO^x$$

Dans tous les cas, l'action antioxygène peut s'expliquer, comme nous l'avons fait ci-dessus, par l'action de l'antioxygène sur les molécules peu nombreuses du catalyseur AO^x.

Nous pensons revenir ultérieurement sur cette généralisation ; pour le moment, revenons au cas de l'acide abiétique et cherchons à vérifier quelques-unes des conséquences de notre hypothèse.

Première vérification.

Si notre hypothèse est exacte, il doit y avoir une relation entre la proportion d'antioxygène nécessaire pour arrêter l'oxydation et la proportion du catalyseur AO présent.

(4) Voir en particulier GENTHES, *Zeits. Ang. Chem.*, 1906.

Dans le cas de l'acide abiétique seul, nous avons montré (5) que la proportion de l'autocatalyseur AO croissait comme la quantité d'oxygène absorbée. Nous devons donc nous attendre à ce que la quantité d'hydroquinone nécessaire pour arrêter l'oxydation soit d'autant plus forte que l'oxydation est plus avancée.

C'est ce qui ressort des essais suivants :

Nous avons disposé dans les conditions décrites dans notre 1er mémoire sur ce sujet (*loc. cit.*), quelques tubes pour l'étude de l'oxydation à volume constant d'une solution xylénique d'acide abiétique. Certains de ces tubes servaient de témoins avec ou sans catalyseurs : dans d'autres tubes, nous avions introduit de petites nacelles contenant des poids connus d'hydroquinone, de telle sorte qu'il nous était possible de projeter cette nacelle dans le liquide à un instant quelconque de l'oxydation, sans avoir à ouvrir le tube.

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau I et les courbes de la fig. 1, sur laquelle nous avons porté en abscisses les temps et en ordonnées les proportions d'oxygène absorbées à chaque instant.

1° Au départ, une proportion de 1/5000 d'hydroquinone est plus que suffisante pour empêcher l'oxydation du produit.

2° Si on ajoute l'hydroquinone quand l'oxydation de l'acide abiétique est déjà fortement amorcée, la même quantité d'hydroquinone ne fait plus que ralentir momentanément l'oxydation mais ne l'arrête plus. Il faut, à ce moment, 1/1000 d'hydroquinone pour obtenir une action antioxygène nette.

Nous voyons que la proportion d'hydroquinone nécessaire pour arrêter l'oxydation de l'acide abiétique est d'autant plus grande que l'oxydation est plus avancée, c'est-à-dire que la proportion de l'oxyde autocatalyseur AO est plus élevée.

Quant à la façon dont l'antioxygène agit sur AO, on peut admettre, ou bien que cette action est purement catalytique, ou bien qu'elle est due à une combinaison ou une association moléculaire de AO et de l'antioxygène.

Dans cette dernière hypothèse, (en admettant une association équimoléculaire) il est aisé de calculer qu'au moment où l'on ajoute l'antioxygène, la proportion de molécules actives (AO) est au maximum de 2 0/0 des molécules AO totales. Ce qui va suivre va nous montrer que cette façon d'agir de l'hydroquinone est la plus plausible. Nous pouvons donc en conclure *qu'une faible partie seulement des molécules AO formées dans la réaction se trouvent sous forme active* (6). On a :

$$(AO)(O^2) + 2A = (1 + \lambda)(AO)_{act.} + (2 - \lambda)\ AO_{inact.}$$

(5) *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 61.

(6) On peut admettre aussi que les molécules A (O) formées, initialement actives, évoluent rapidement vers une forme AO inactive, mais dans le cas de l'acide abiétique cette hypothèse n'est plus en accord avec l'allure de l'oxydation.

Tableau I.

Action de l'hydroquinone sur l'oxydation de l'acide abiétique.

Temps en minutes	Courbe I Témoin			Courbe II 1/5000 d'hydroquinone au départ			Addition d'hydroquinone au temps 10.000								
							Courbe III 1/10000			Courbe IV 1/5000			Courbe V 1/1000		
	$\frac{dp}{dt}$	b	$100 \frac{po-p}{po}$	$\frac{dp}{dt}$	b	$100 \frac{po-p}{po}$	$\frac{dp}{dt}$	b	$100 \frac{po-p}{po}$	$\frac{dp}{dt}$	b	$100 \frac{po-p}{po}$	$\frac{dp}{dt}$	b	$100 \frac{po-p}{po}$
5206	0,021	Moyenne : 0,000090	13,5	0,0023	Moyenne : 0,000012	1,85	0,016		8,55	0,021	0,000070	10,0	0,025	0,000065	10,7
7190	0,040		24,1	0,0017		2,06	0,044	0,000081	17,90	»	»	»	0,027	0,000093	25,1
9866	0,078		55,8	0,0024		»	0,088	0,000083	46,50	0,078	0,000081	60,7	0,160	0,000083	64,4
11037	0,078		71,4	»		»	0,066	0,000067	58,80	0,041	0,000045	68,4	0,020	0,000022	68,1
12436	0,065		87,0	0,0020		4,10	0,051	0,000057	70,20	0,019	0,000027	80,0	0,011	0,000009	70,2
14176	0,035		93,3	0,0036		»	0,042	0,000058	81,80	»	»	»	0,006	0,000008	72,4
15782	0,009		99,8	»		»	0,034	0,000071	90,40	0,017	0,000030	84,4	0,004	»	»
16760	»		»	0,0039		»	0,029	0,000110	94,80	0,018	0,000037	87,2	0,003	0,000004	74,0
19683	»		»	»		»	0,010	0,000095	99,50	0,013	0,000040	93,7	0,001	»	»
21499	»		»	»		»	»	»	»	0,011	0,000065	97,0	0,001	0,000003	74,9
25397	»		»	»		14,20									
31187	»		»	0,0017		30,60									

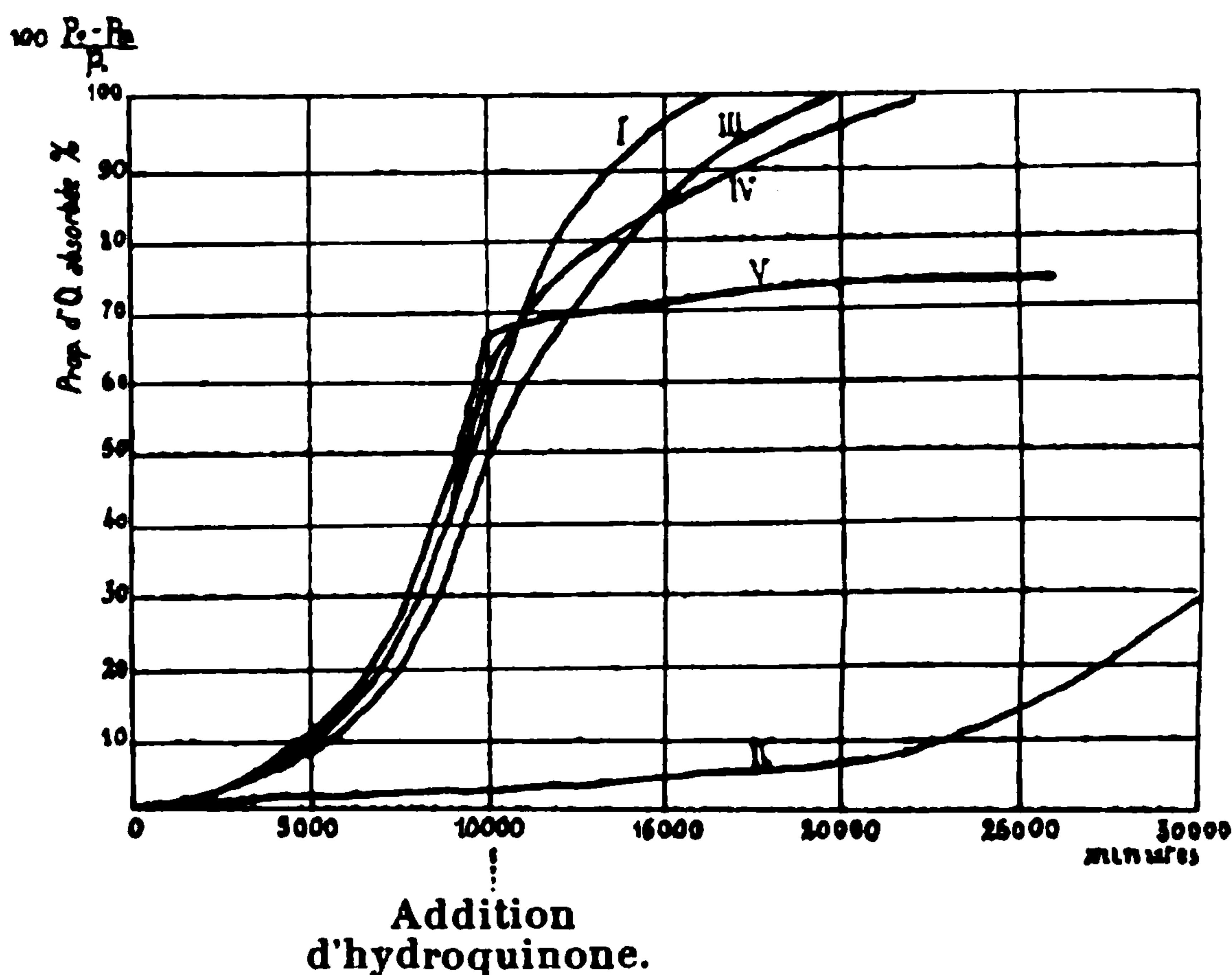


Fig. 1.

Deuxième vérification.

Si notre hypothèse est exacte, l'antioxygène doit agir de la même manière snr un catalyseur d'oxydation de la même famille que AO. C'est ce que nous allons vérilier dans ce qui suit : le catalyseur abiétate de cobalt provoque une oxydation très rapide de l'acide abiétique; nous avons montré dans notre précédent mémoire que cette oxydation a l'allure d'une autocatalyse (7); c'est donc un oxyde intermédiaire qui joue ici le rôle de catalyseur réel.

Nous avons cherché combien il faut d'hydroquinone pour arrêter l'oxydation, à pression constante, d'une solution xylénique additionnée d'une proportion connue d'abiétate de cobalt.

Avec 1 0/0 de (cobalt à l'état d'abiétate), il suffit de 1 0/00 d'hydroquinone au début pour empêcher toute oxydation. Mais si on laisse l'oxydation partir et atteindre sa vitesse maxima avant d'ajouter l'hydroquinone, *il faut 1,4 à 1,6 0/0 d'hydroquinone pour arrêter l'oxydation;* avec 0,5 0/0 d'abiétate de cobalt, la proportion d'hydroquinone nécessaire est réduite de moitié.

Donc, comme dans l'oxydation directe de l'acide abiétique et beaucoup plus nettement ici, la proportion d'hydroquinone nécessaire pour arrêter l'oxydation croît avec la vitesse d'oxydation, c'est-à-dire avec la proportion de l'autoeatalyseur. En outre cette proportion est en relation directe avec celle de l'abiétate de cobalt.

D'autre part, des changements très nets de couleur de la solution permettent de suivre le phénomène.

Avant toute oxydation, la solution catalysée est d'une couleur violette; quand la vitesse d'oxydation atteint son maximum, la solution est devenue brun verdâtre, l'addition d'hydroquinone, en

(7) Voir *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 942.

quantité suffisante pour arrêter l'oxydation, donne une couleur rouge.

L'étude des spectres d'absorption de ces diverses solutions permettent de préciser ici l'influence des divers catalyseurs. Ces spectres sont réunis sur la fig. 2.

L'abiétate de cobalt neutre (spectre 2) présente 3 bandes d'absorption entre 460 $\mu\mu$ et 570 $\mu\mu$. La solution d'abiétate de cobalt et d'acide abiétique présente, en outre, une large bande couvrant tout le spectre en deçà de 500 $\mu\mu$ (spectre 3). Cette bande est encore plus large et obscure dans l'abiétate acide oxydé (spectre 5).

L'addition d'hydroquinone en excès dans ces deux dernières solutions fait disparaître la bande d'absorption complémentaire : *on retombe sur le spectre d'absorption de l'abiétate neutre* (*spectres 4 et 6*).

Comme, ni l'acide abiétique, ni ses produits d'oxydation ne donnent par eux-mêmes de bandes d'absorption, l'interprétation la plus simple des résultats précédents est la suivante :

1° *La bande très noire < 500 $\mu\mu$ observé dans le spectre abiétate + acide abiétique oxydé, est due à un complexe entre l'abiétate de cobalt et un des constituants de l'acide abiétique oxydé* (combinaison verte). Ce complexe ne se trouve qu'en très faible proportion dans l'abiétate de cobalt faiblement acide (spectre 2), — en plus forte proportion dans l'abiétate acide à cause des produits d'oxydation déjà présents dans l'acide abiétique — enfin en abondance dans l'abiétate acide oxydé (spectre 5).

2° *L'effet de l'hydroquinone est de détruire cette combinaison colorée ou de la transformer en une nouvelle combinaison qui ne présente plus que les bandes d'absorption de l'abiétate de cobalt.*

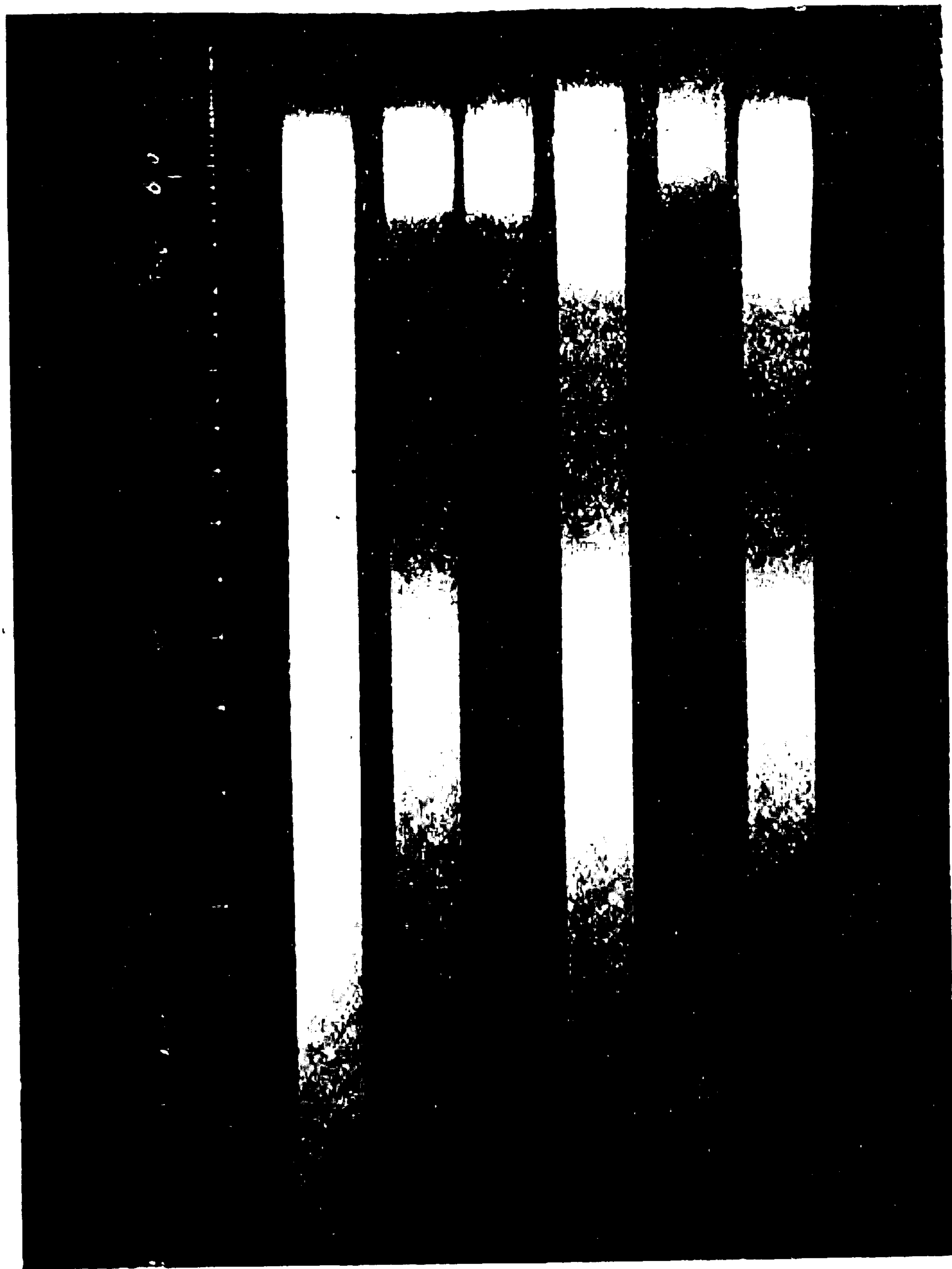
Notons d'ailleurs que *l'action antioxygène n'est obtenue ici que quand la coloration verte de cette combinaison oxydée a complètement disparu en ne laissant que la coloration rouge de l'abiétate de cobalt*, ce changement ne se produit que progressivement ; il est lié à une réaction assez lente.

Donc on est en droit de penser que *c'est ce complexe abiétate-acide oxydé qui joue le rôle de catalyseur positif*. Il est logique aussi d'admettre que ce *constituant de l'acide abiétique oxydé qui donne ainsi avec l'abiétate de cobalt un complexe actif est précisément l'oxyde actif* (AO) *catalyseur naturel de l'oxydation directe*. Cette hypothèse logique trouve un intéressant appui dans l'action de l'hydroquinone.

Comment agit, en effet, cet antioxygène sur le complexe abiétate-acide oxydé ? nous avons vu qu'il le détruit en ne laissant à la liqueur que le spectre d'absorption de l'abiétate de cobalt. On ne peut supposer que l'hydroquinone détruit le complexe en s'associant à l'abiétate de cobalt, car, d'une part il y aurait des chances pour que le nouveau complexe ait un spectre différent de celui de l'abiétate, d'autre part la proportion d'hydroquinone nécessaire pour empêcher l'oxydation ne devrait pas dépendre, contrairement à ce que nous avons constaté, du degré d'oxydation. Nous devons donc conclure que *l'hydroquinone se combine au constituant acide oxydé en libérant l'abiétate de cobalt.*

Fig. 2.

1. Spectre de lumière blanche.
2. Abiétate de cobalt neutre.
3. Abiétate de Co + acide abiétique.
4. Abiétate + hydroquinone.
5. Abiétate + acide oxydé.
6. Abiétate + hydroquinone.



Et cette conclusion met du même coup en lumière le mécanisme de l'action anti-oxygène de l'hydroquinone sur l'acide abiétique lui-même : si le constituant acide-oxydé associé à l'abiétate de cobalt est bien, comme nous le pensons, l'oxyde actif (AO) agent de l'oxydation directe, l'*association à l'hydroquinone de cet agent actif (AO) explique à la fois les deux types de l'action antioxygène.*

Nous voyons d'ailleurs que, pour neutraliser l'action de l'atome de cobalt dissous (au maximum de vitesse d'oxydation) il nous faut en gros $0^{mol},8$ d'hydroquinone. Si nous admettons une association molécule à molécule, ceci nous montre que *la majeure partie du sel de cobalt se trouve sous la forme active au maximum de vitesse, tandis que dans* l'autoxydation directe de l'acide abiétique, une très faible proportion du produit d'oxydation était sous la forme active (AO).

Mécanisme de l'action catalytique positive.

Ce qui précède nous permet de préciser le mécanisme de l'action catalytique dans ce cas de l'acide abiétique et de l'abiétate de cobalt.

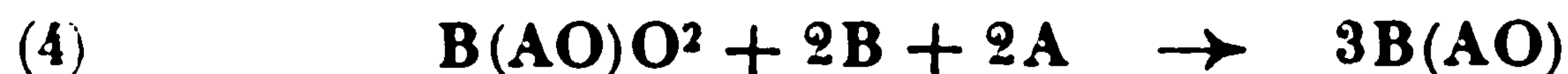
Nous rappelons que l'acide abiétique A subit, lui-même, une autocatalyse d'oxydation grâce à un oxyde (AO) suivant les réactions :


(1) $(AO) + O^2 = (AO)O^2$


(2) $(AO)O^2 + 2A = 3(AO)$

le catalyseur d'oxydation ajouté, l'abiétate de cobalt (B), n'agit pas lui-même sur l'oxygène mais s'associe à l'oxyde actif (AO) pour donner un complexe B (AO) très actif :


(3) $B(AO) + O^2 \rightarrow B(AO)O^2$


(4) $B(AO)O^2 + 2B + 2A \rightarrow 3B(AO)$

Les vitesses de réactions sont respectivement pour (1) et (3) :

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_1 = K_1 p C_{(AO)}$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_3 = K_3 p C_{B(AO)}$$

Nous avons vu dans ce qui précède que la concentration en complexe B (AO) est, pour des teneurs suffisantes de B, très supérieure aux concentrations possibles en oxyde actif (AO) dans l'oxydation directe. $C_{B(AO)} > C_{(AO)}$. Ce fait explique l'action catalytique de B qui semble agir comme stabilisant de l'oxyde catalyseur AO.

L'effet de B serait en somme d'empêcher, au moment de sa formation l'évolution de l'oxyde (AO) vers une forme inactive en l'introduisant dans un complexe.

Ce qui précède explique aussi l'inversion de l'action catalytique (8) de B pour les faibles teneurs : quand la concentration de

(8) Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 942.

B devient assez faible pour que des molécules (AO) se trouvent en excédent notable, il peut se produire des décompositions entre les oxydes antagonistes (AO) et B (AO) suivant l'hypothèse de Moureu et Dufraisse.



$$(AO) + B(AO) \rightarrow 2A + B + O^2$$

Résumé.

Dans la présente note, nous pensons avoir montré :

1° que l'action antioxygène de l'hydroquinone vis-à-vis de l'autoxydation de l'acide abiétique seul ou en présence d'un catalyseur positif (abiétate de cobalt), est due à une *association moléculaire non active entre l'hydroquinone et l'oxyde intermédiaire qui intervient comme agent actif de l'autocatalyse.*

2° *Que l'action prooxygène de l'abiétate de cobalt est également attribuable à une association moléculaire* active *entre ce catalyseur et l'oxyde actif intermédiaire*, association qui a pour effet de protéger cet oxyde de l'évolution au moment de sa formation vers une forme inactive.

Cet oxyde intermédiaire actif (AO) qui intervient dans l'autocalyse de l'acide abiétique est certainement très actif au point de vue chimique. De nombreux catalyseurs peuvent agir sur lui en s'y combinant, les uns en donnant des combinaisons inactives, comme l'hydroquinone, les autres, au contraire en donnant des combinaisons actives. On comprend aisément ainsi la parenté étroite de ces deux types d'action catalytique l'action pro-oxygène et l'action anti-oxygène, et on comprend la facilité avec laquelle ces actions sont capable de s'inverser.

Les théories qui précèdent nous paraissent susceptibles d'une assez large généralisation. Nous pensons y revenir prochainement.

N° 92. — Contribution à l'étude de l'équilibre $FeS^2 \rightleftarrows FeS + S$; par M. Franz de RUDDER.

(4.9.1930.)

Les recherches consignées dans ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Recherches de la Société Anonyme des Produits chimiques de Droogenbosch-lez-Bruxelles pendant l'année 1921 et une partie de l'année 1922.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à la Direction de la Société Anonyme des Produits chimiques de Droogenbosch, qui m'a autorisé à entreprendre ces recherches et n'a rien négligé pour m'en faciliter l'exécution.

Je désire rendre un particulier hommage au dévouement de mon excellent ami et compagnon de Laboratoire : M. Max Forrer, dont l'aide et les conseils m'ont été si précieux.

A. — Etude qualitative et quantitative de la réaction.

I. — Soufre.

La réaction primitive et bien connue qui est le point de départ des présentes recherches consiste à chauffer une petite quantité de pyrite de fer dans un tube à essai : si le tube est assez haut et étroit pour que l'air n'y ait pas un accès trop facile, on remarque qu'il se dégage des vapeurs de soufre qui viennent se condenser sur les parois froides de la partie supérieure du tube.

Nous désignerons, dans ce mémoire, ce phénomène par l'expression : *Distillation des pyrites*.

Quoique étant une réaction fondamentale et portant sur une matière de première importance au double point de vue scientifique et industriel, la distillation des pyrites n'a guère fait jusqu'à présent l'objet d'études systématiques. Le fait même est anciennement connu, mais il a fallu attendre le développement actuel de la chimie physique pour voir apparaître des travaux originaux dans ce domaine (cfr. Bibliographie).

Cependant, il reste encore bien des points obscurs dans la chimie des pyrites et, comme nous avons cru entrevoir une méthode nouvelle, simple et précise à la fois, pour la détermination des températures auxquelles se passe le phénomène de distillation des pyrites, nous n'avons pas hésité d'aborder ce sujet.

Dans ce premier chapitre nous laisseront de côté tonte question de température, de quantité de chaleur à appliquer pour la réalisation de cette distillation ; nous bornant à étudier uniquement le produit de départ et les produits de distillation, leurs qualités et quantités.

Pour ce faire, nous disposons de nombreux essais dont nous allons tout d'abord décrire les mieux réussis, les seuls dont il convient de faire état, sans y donner de commentaires.

Partie expérimentale

Essai N° IV.

Appareillage. — Nous avions un four en fonte, constitué par un tube épais de 60 cm. de longueur avec 11 cm. de diamètre intérieur. Les deux extrémités portaient des collets de fonte sur lesquels étaient fixés à l'aide de boulons de serrage deux plaques de fonte, dont l'une pleine, constituait un fond an four, l'autre portant un tube de dégagement courbé, en fer, et un fourreau pour la canne pyrométrique (*fig. 1*).

Le tube en fonte était entouré de plusieurs tours de papier épais d'amiante sur lequel était enroulée enfin la spirale électrique chauffante constituée par un fil de nichrome isolé à l'asbeste de 12.5 m de longueur. Ce fil avait une résistance d'environ 0.2 Ω par mètre et le four ainsi constitué prenait 47 ampères sous 120 volts. Le tout était entouré d'une couche épaisse de très grosse corde d'amiante

maintenue par une carcasse de tôle, pour isoler thermiquement le four.

L'appareil récepteur était constitué de deux parties : une cloche obtenue en sectionnant en son milieu un ballon de verre d'Iéna de 5 litres, glissée sur le tube de dégagement de la cornue et maintenue par une forte bourre d'amiante chassée entre ce tube et le col de la cloche; et une capsule de porcelaine pleine d'eau, servant à la fois de récepteur à joint hydraulique et de réfrigérant. Ce dispositif nous permettait de suivre les phases de la distillation et aussi

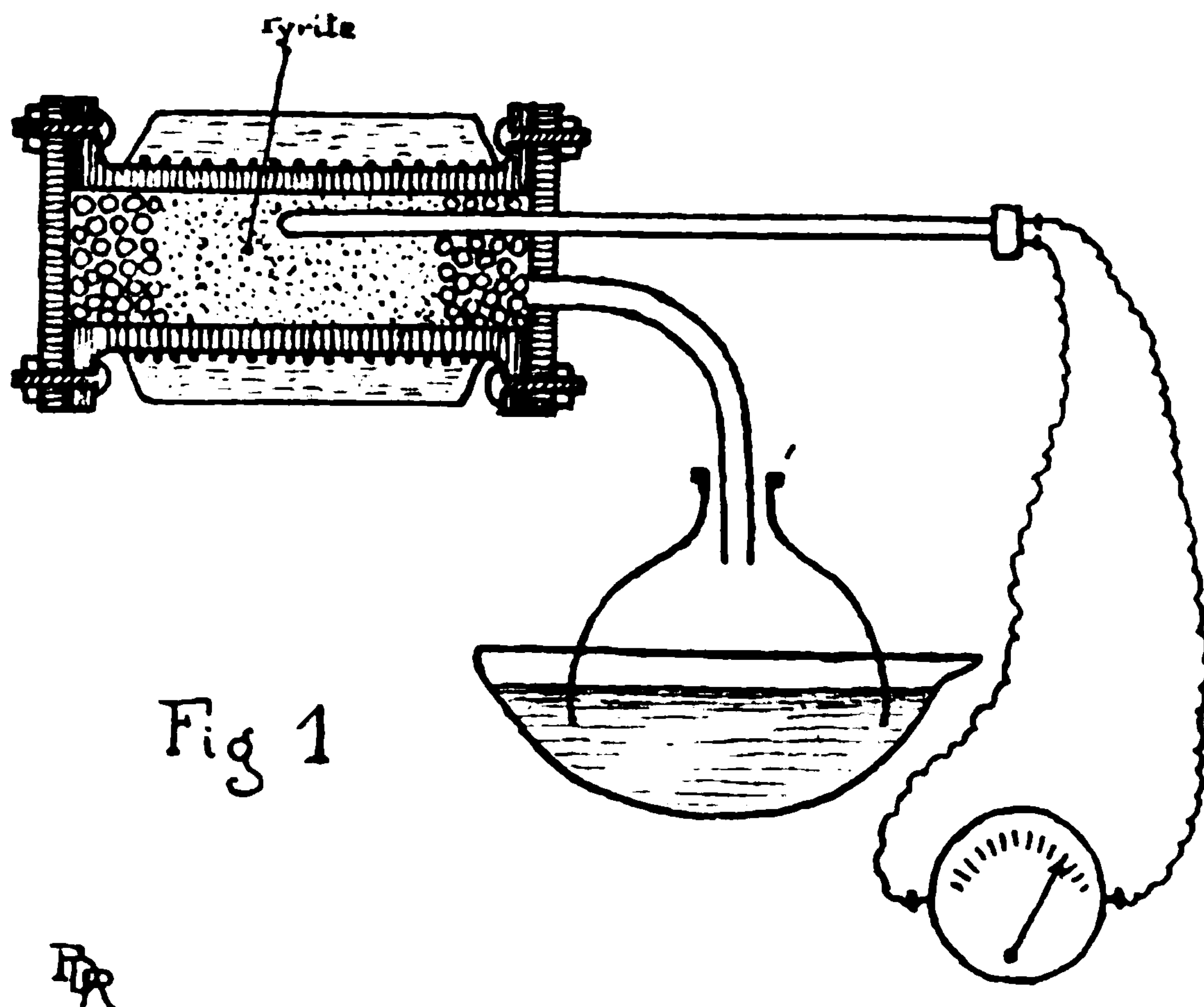


Fig 1

de changer facilement la capsule réceptrice pour séparer ce qui nous paraissait être des fractions.

Ce fractionnement était justifié par l'apparition avant la distillation propre du soufre, qui lui, coule tel un liquide du tube de dégagement, de vapeurs denses se résolvant à la surface de l'eau en poussière jaune orangé, que nous examinerons plus en détail au paragraphe 2 de ce chapitre. Ces vapeurs semblent plutôt être le résultat d'une sublimation que d'une distillation vraie.

Charge. — 6 kg. de pyrite Pomaron; comme les deux extrémités du four étaient nécessairement moins fortement chauffées que la partie centrale, nous tenions cette charge au centre du four entre deux bourres constituées de gros fragments de réfractaire, occupant chacune 10 cm. de la longueur du four.

Cette pyrite a donné à l'analyse :

48,1 0/0 de soufre total
8,5 0/0 d'humidité à 80° c.
0,41 0/0 d'arsenic.

Température maxima. — 714° C. insuffisante, et chauffage insuf-

fisamment prolongé par suite de ce que le four a brûlé au moment où cette température était atteinte.

Résultats. — Le résidu montre une transformation homogène dans toute sa masse, mais la réaction est très loin d'être complète, car ce résidu titre encore 44,34 0/0 de soufre total.

Nous avons obtenu dans cette distillation :

Poids du soufre distillé.........	445 gr.
Poids du résidu désulfuré......	4,577
Total................	5,022 gr.

Donc les pertes atteignent : 6,000 — 5,022 = 978 gr.

Cet essai, comme du reste les précédents, effectués avec un appareillage et des quantités semblables, ne permet aucune conclusion valable sur la quantité du soufre qu'on peut extraire de la pyrite par distillation.

On peut attribuer les pertes importantes constatées dans ces essais à plusieurs causes :

1° Au dégagement très abondant d'un mélange de SO^2 et SH^2 qui se fait pendant le chauffage surtout à son début.

2° A la combinaison d'une partie du soufre dégagé avec le fer du four. Attaque qui fait que la masse adhère en certains points du four et s'oppose à une vidange quantitative. Ce dernier four en fonte paraît moins fortement attaqué que le four en fer forgé qui avait servi à nos premiers essais. Ce dernier a été entièrement mangé après trois expériences.

3° Des manipulations portant sur de si fortes quantités de matière ne se prêtent pas bien au contrôle pondéral rigoureux.

Pour fixer définitivement nos idées au point de vue quantitatif nous avons entrepris une nouvelle série d'essais où ces causes d'erreurs sont éliminées.

Essai n° V.

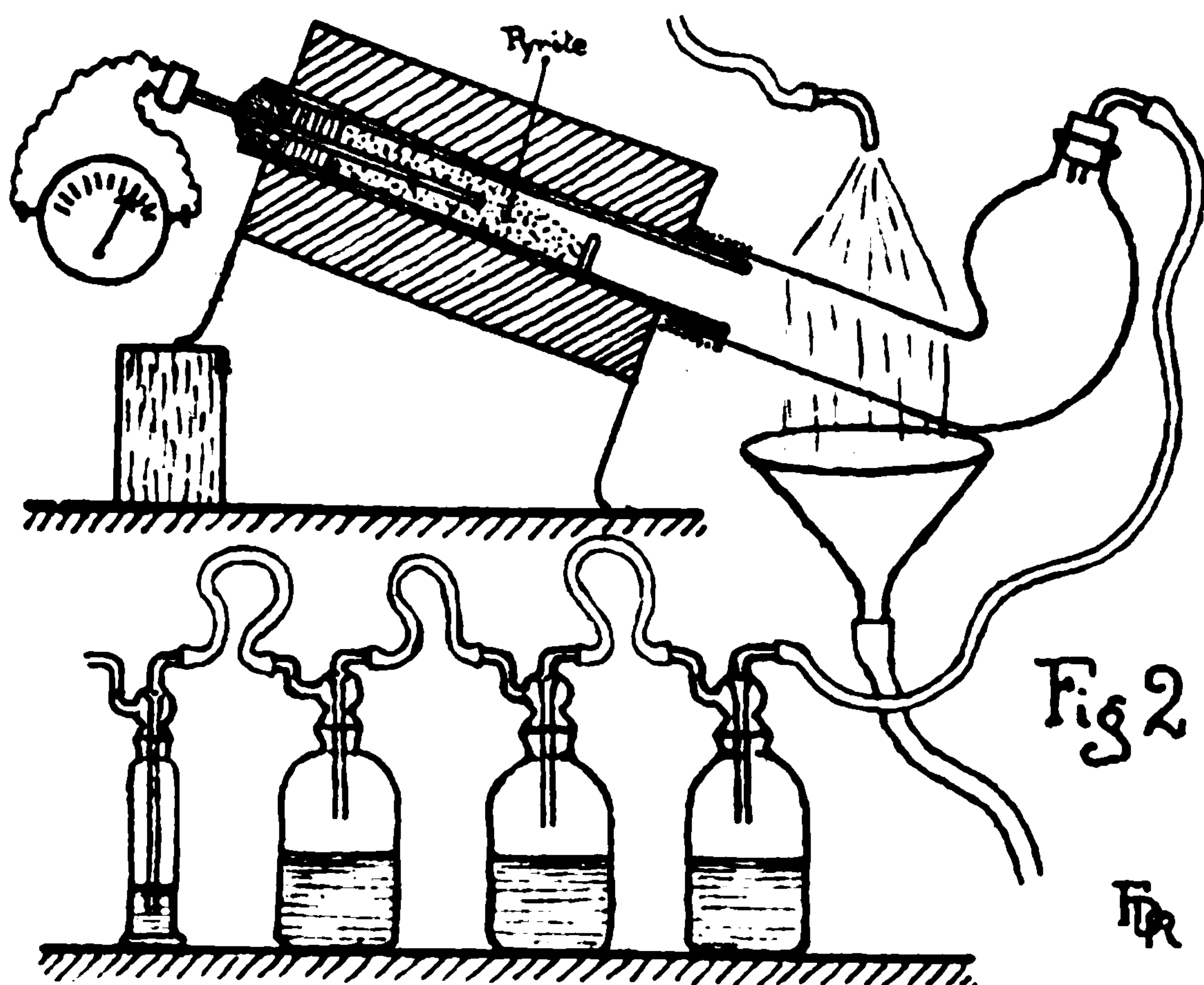
Appareillage. — Nous avons cette fois employé un four constitué par un tube en quartz de 50 cm. de longueur avec 5 cm. de diamètre intérieur. Sur ce tube étaient enroulés 12 m. de fil nichrome d'environ 1 Ω par mètre. Ce four prenait 12 ampères sous 120 volts. Le tout était noyé dans une boîte métallique remplie de fibre d'asbeste servant d'isolant thermique et de support au four. L'extrémité postérieure du four avait été obturée par un bouchon d'amiante enfoncé à 10 cm. de profondeur dans le tube, perforé par la gaine en quartz du pyromètre et recouvert enfin d'une épaisse couche d'un ciment constitué par un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de magnésium gâché avec du silicate de soude. La charge de pyrite arrivait jusqu'à 15 cm. de l'autre extrémité du four : elle était retenue par un disque en carton d'amiante échancré à sa partie supérieure et enfoncé à frottement dur dans le tube (*fig.* 2).

Sur l'extrémité libre du tube, saillant de 5 cm. environ hors du

four, une allonge de verre était glissée à frottement dur avec interposition d'une bande de papier d'amiante plusieurs fois roulée pour faire serrage. Le tout était enfin mastiqué au lut de silicate de zinc et de magnésie.

Enfin pour plus de sécurité toute cette région était encore entourée d'une toile de cuivre serrée avec de la corde d'amiante, destinée à répartir plus uniformément la chaleur, et on chauffait légèrement cet équipage avec une très petite flamme pendant la distillation.

L'allonge était refroidie dans son milieu par un courant d'eau. Suivaient enfin un tube à chlorure calcique garni de laine de verre



pour retenir les dernières traces de soufre par filtration, trois flacons laveurs rodés, à tube intérieur coupé court pour l'absorption en surface, et garnis chacun de 200 cc. d'une solution normale d'iode. (Ces absorbeurs destinés à retenir le soufre libéré à l'état de gaz : mélange de SO^2 et SH^2 étaient agités continuellement pendant la distillation et le S y était dosé après la réaction par $S^2O^3Na^2$ en retour) et enfin un petit barboteur contenant une très petite quantité d'eau, chargée de méthylorange jauni par une trace d'alcali (à peine un demi-centimère de pression d'eau).

Charge. — 1000 gr. de pyrite Rio, réduite en poudre très fine : passant au tamis 40.

Cette pyrite a donné à l'analyse :

49,65 0/0 de soufre total.
0,86 0/0 d'humidité à 80° C.
0,12 0/0 d'arsenic.

Température maxima. — 907° C. Parfaitement suffisante cette fois : *la distillation du soufre est bien marquée par un brusque*

arrêt dans l'élévation de température de la masse à 688° C arrêt de 20 minutes, formant un palier de distillation extrêmement net. Remarquons immédiatement que ce fait indique une réaction fortement endothermique.

Résultats. — Le résidu est peu aggloméré, parfaitement transformé, d'un noir bronzé avec des parties d'un bleu métallique correspondant aux endroits portés à une température plus élevée que la moyenne de la masse, surtout à la périphérie.

Nous avons obtenu dans cette distillation :

Poids du soufre distillé	174 gr.
Poids du soufre dégagé à l'état de gaz....	7,95
Poids du résidu désulfuré	780,70
Total	962,65

Comme 1000 gr. de la pyrite correspondent à 994,8 de pyrite séchée à 80° C, nous trouvons que les pertes 994.8—362.65 = 32gr,15 s'élèvent à 3.23 0/0 du poids total de la masse mise en jeu.

Ce résidu titre 36.18 0/0 de soufre total sur lesquels 33.24 0/0 sont du soufre sulfure, libérable par les acides correspondant, donc an monosulfure formé. Les 2.94 0/0 restants sont évidemment le soufre inexpugnable de la pyrite. Ce fait est établi du reste clairement par la confrontation avec le soufre restant dans les résidus de grillage de cette même pyrite dans nos fours industriels : la moyenne de 15 jours de grillage est de 3.21 0/0.

Le soufre expulsé de la pyrite est la somme du soufre distillé et du soufre libéré à l'état de gaz; il représente dans cet essai 36.85 0/0 du soufre total de la pyrite.

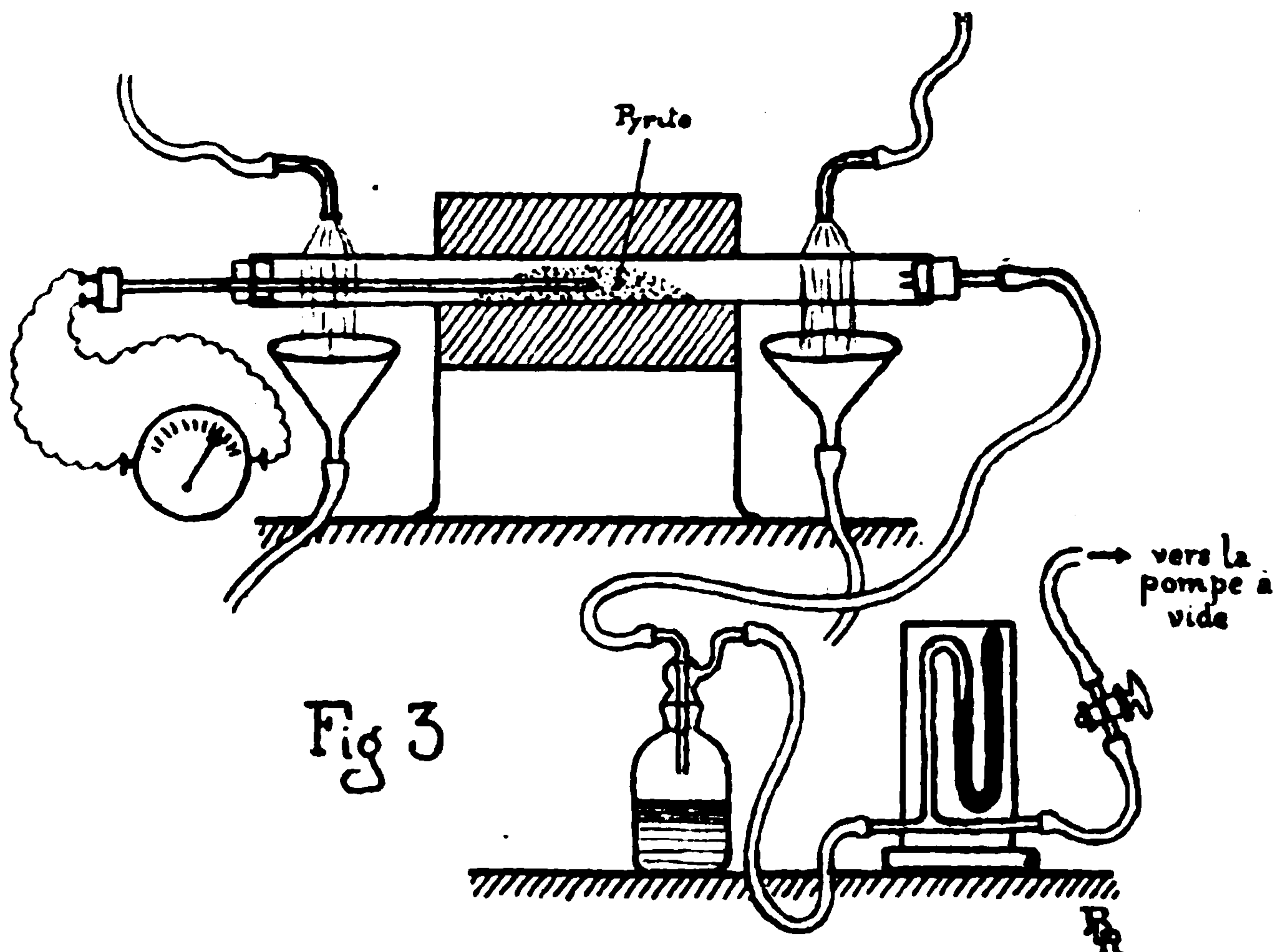
A ce moment nous avons pensé qu'on pourrait peut-être dépasser le rendement obtenu dans ce dernier essai en opérant sons pression réduite. De tels essais sont extrêmement difficiles à conduire, étant donné la haute température à laquelle on doit travailler et l'activité chimique des vapeurs de soufre. Ce n'est qu'après un grand nombre de tentatives infructueuses que nous sommes arrivés à un dispositif convenable, permettant de réussir presque à coup sûr.

Nous avons fait alors successivement deux essais bien réussis. qui élucident complètement ce point.

Essai n° IX.

Appareillage (*fig. 8*). — Il ne fallait pas songer cette fois à opérer dans des appareils volumineux, la difficulté d'y maintenir un bon vide à haute température grandissant très rapidement avec le volume de l'appareillage. D'un autre côté les essais infructueux tentés avant celui-ci nous avaient montré que le dégagement du mélange SO^2 et SH^2 qui accompagne inévitablement le chauffage de la pyrite est tel que la pompe à vide ne peut les absorber suffisamment vite pour éviter que la pression tombe complètement dans l'appareil. Nous utilisions cependant une petite pompe rota-

tive à l'huile d'une grande puissance d'absorption. Nous avons été conduits par ces considérations à adopter enfin le dispositif suivant : la pyrite était introduite dans un tube en quartz de 1 m. de longueur avec 3 cm. de diamètre intérieur. Ce tube était chauffé en son milieu par un enroulement de 12 m. de fil nichrome d'environ 1 Ω par mètre réparti sur un tube en quartz plus large, de 50 cm. de longueur, dans lequel était glissé le premier. Cette pièce chauffante était noyée dans une boîte métallique remplie de fibre d'asbeste servant d'isolant thermique et de support au four; les deux extrémités du tube le plus étroit saillant donc de part et d'autre de 25 cm. et réfrigérées pendant la distillation par un courant d'eau. L'extrémité postérieure du tube était fermée par un



bouchon de caoutchouc perforé par la gaine de quartz du pyromètre.

L'autre extrémité fermée aussi par un bouchon de caoutchouc perforé d'un tube en verre continué par un caoutchouc à vide venant aboutir à un grand flacon de 1 litre rodé, ayant le tube intérieur coupé court pour l'absorption en surface. Nous y mettions environ 500 cc. d'une solution saturée de potasse (tension de vapeur très faible : 0.6 mm. à 0° C) destinée à absorber au fur et à mesure de sa production les SO^2 et SH^2 formés. Enfin ce flacon était relié à un manomètre tronqué et enfin à la pompe à vide. Pendant toute la distillation, ce flacon était fortement agité pour faciliter l'absorption; il se formait d'épaisses croûtes de sulfite qui se détachaient par agitation et tombaient au fond du flacon. Un robinet intercalé entre la pompe et le manomètre permettait de laisser refroidir le système dans le vide afin d'éviter tout grillage du résidu.

La pyrite était introduite quantitativement au centre du four, noyant l'extrémité du pyromètre elle occupait dans cette expérience et la suivante une longueur de 20 cm. seulement, et l'introduction avait été faite de manière à ne pas remplir entièrement le diamètre du tube afin de conserver un canal supérieur reliant les deux extrémités vides du tube.

Après la distillation le tube bien refroidi était ouvert, le soufre avait distillé de part et d'autre de la masse centrale résiduelle. Pour avoir le moins possible d'erreurs, on désagrégeait prudemment la masse centrale avec une longue baguette de verre et en inclinant le tube on la faisait tomber quantitativement dans une capsule tarée qu'on pesait à nouveau ensuite.

Alors on pesait le tube en quartz contenant encore le soufre plus fortement adhérent, puis ayant éliminé mécaniquement la plus grande part de celui-ci, on attaquait le restant à l'eau régale, on lavait le tube à l'eau distillée, le séchait à l'étuve et le pesait à nouveau.

Enfin le soufre dégagé à l'état de gaz était dosé dans le liquide du flacon laveur par précipitation à l'état de sulfate barytique après oxydation préalable par le brome.

Charge. — 300 gr. de pyrite Rio, réduite en poudre très fine passant au tamis 40. Même pyrite que dans l'essai n° V.

Température maxima. — 785° C. Evidemment suffisante puisqu'elle dépasse notablement celle constatée pour la distillation du soufre à la pression normale alors que nous travaillions ici à une pression de 5 mm. de mercure seulement. Cependant il n'y a pas de palier de distillation marqué. La raison en est que la charge était trop faible pour l'intensité de chauffage employée.

Résultats. — La masse est parfaitement transformée et faiblement agglomérée d'un noir bronzé sans parties bleues; la température maxima n'a pas été suffisante pour obtenir cette teinte.

Nous avons obtenu dans cette distillation :

	gr.
Poids du soufre distillé	48,141
Poids du soufre dégagé à l'état de gaz	2,600
Poids du résidu désulfuré	240,599

Ce qui, rapporté au poids mis en jeu dans l'essai n° V soit 994gr,8 de pyrite sèche nous donne finalement :

	gr.
Poids du soufre distillé	159,2
Poids du soufre dégagé à l'état de gaz	8,62
Poids du résidu désulfuré	797,83
Total	965,65

Les pertes s'élèvent dans cet essai à 994gr,8-965.65 = 29gr,15 soit donc à 2.93 0/0 du poids total de la masse mise en jeu. Donc sensiblement la même que dans l'essai V.

Les chiffres sont cependant un peu moins bons que dans ce dernier essai, mais suffisamment proches pour être attribués uniquement aux erreurs expérimentales possibles.

Dans cet essai le soufre expulsé de la pyrite, somme du soufre distillé et du soufre recueilli à l'état de gaz, atteint seulement 34 0/0 du soufre total de la pyrite.

Essai n° XI.

Appareillage. — Identique à celui décrit pour l'essai précédent n° IX. La manipulation a été particulièrement soignée.

Charge. — 300 gr. de pyrite pure cristallisée, provenant du « Comptoir Minéralogique A. Stuer » de Paris, réduite en poudre très fine : passant au tamis 40.

Cette pyrite a donné à l'analyse :

	Pyrite	Calculé pour FeS^2
0/0 Fe	50,87	53,43
0/0 S	46,27	46,57
0/0 SiO^2	1,58	
0/0 As	»	
	98,72	100,00

Cette pyrite est une des plus pures qu'on puisse trouver parmi les pyrites naturelles.

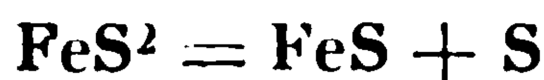
Température maxima. — 829° C. Encore une fois nous n'avons pu ici observer de palier pour la même raison que dans l'essai précédent n° IX.

Résultats. — La masse est parfaitement friable, à peine agglomérée à la surface, d'un noir très foncé et mat.

Nous avons obtenu cette fois :

	gr.
Poids du soufre distillé	70,5895
Poids du soufre dégagé à l'état de gaz	1,6474
Poids du résidu désulfuré	224,0750
Total	296,3119

Les pertes 300, 296, 3119 gr. = 3,6881 gr., s'élèvent donc seulement à 1,23 0/0 de la masse totale mise en jeu. Cet essai est donc particulièrement réussi au point de vue quantitatif, la désulfuration y est aussi à bien peu près complète selon l'équation :



$$FeS^2 = FeS + S$$

En effet, le soufre expulsé atteint cette fois 47,3 0/0 du soufre total de la pyrite au lieu de 50 0/0 que ferait prévoir la théorie.

L'analyse du résidu donne :

	Résidu	Calculé pour FeS	Calculé pour Fe^7S^8
0/0 Fe	61,07	63,55	60,45
0/0 S	35,44	36,45	39,55
0/0 SiO^2	1,74		
	98,25	100,00	100,00

Discussion et interprétation des résultats.

En considérant la simplicité de l'équation :



$$FeS^2 = FeS + S$$

on serait tenté de croire que la vérification expérimentale des quantités qu'elle exprime ne présente aucune difficulté.

En réalité, il n'existe pas de FeS^2 absolument pur, à l'exception peut-être de celui qu'on pourrait préparer par synthèse. Le FeS résultant de la distillation contenant évidemment toutes les impuretés non volatiles de la pyrite dont on est parti, on ne peut songer à obtenir expérimentalement les chiffres théoriques de soufre et de fer correspondants à l'équation idéale. En particulier l'analyse du soufre total de la pyrite nous donne non seulement le soufre sulfure, mais aussi le soufre sulfate qui y existe toujours, ce qu'on entend par soufre inexpugnable. On ne peut donc jamais obtenir la moitié du soufre contenu dans une pyrite donnée.

En opérant dans les meilleures conditions et avec la pyrite la plus pure que nous ayons pu nous procurer, nous avons pu recueillir en soufre expulsé 47.3 0/0 du soufre total de la pyrite employée (essai n° XI) par contre le FeS résiduel du même essai contenait encore 52.05 0/0 du soufre total.

En opérant avec des pyrites moins pures ces écarts deviennent plus considérables.

Il n'y a cependant pas de doute possible sur l'existence des sulfures FeS^2 et FeS, ce sont là deux corps bien définis et fournissant des réactions très caractéristiques.

On peut se demander maintenant si la distillation des pyrites ne s'arrête pas à un sulfure intermédiaire entre FeS^2 et FeS. Le fait qu'on retrouve dans le sulfure résiduel de la distillation toujours plus que la moitié du soufre total, semble témoigner en faveur d'une telle hypothèse. Beaucoup d'auteurs l'ont pensé, de plus, les minéralogistes reconnaissant une » pyrite magnétique » dont la forme cristalline est bien définie cependant que la formule qu'on lui attribue varie de Fe^5S^6 à $Fe^{16}S^{17}$ (cfr *Traité de minéralogie de Buttgenbach*, 1916, p. 253). — Nous n'insisterons pas sur les indications fantaisistes des vieux traités de chimie et de minéralogie, qui parlent de plusieurs sulfures intermédiaires toujours mal définis.

En ce qui concerne l'existence d'un sulfure de fer $Fe(n)S(n+1)$, au point de vue chimique, nous devons reconnaître que jusqu'ici rien ne nous autorise à l'admettre : la pyrite magnétique a les propriétés chimiques d'un mélange de FeS^2 et FeS ou de FeS et S. En effet, attaquée par les acides dilués, elle donne naissance à un dégagement de SH^2 accompagné de séparation de soufre (1). Nous avons au contraire de bonnes raisons pour douter de l'existence chimique d'un tel sulfure. Tout d'abord, il convient de remarquer que la formule $Fe(n)Sn(+1)$ n'est qu'un simple jeu mathématique, on conçoit qu'entre Fe^5S^6 et $Fe^{16}S^{17}$ il y a de la place pour la spé-

(1) ULLMANN, *Enzyklopadie der technischen chemie*, 1916, vol. IV, p. 498.

culation. On peut au contraire affirmer par tout ce qu'on connaît aujourd'hui qu'une molécule Fe^6S^7, par exemple (c'est la formule qui a trouvé le plus de faveur) est extrêmement peu vraisemblable. Il est facile de comprendre que le nombre de chances pour que 6 atomes de fer aillent toujours précisément s'accoupler à 7 atomes de soufre est minime par rapport au nombre de chances pour que la combinaison d'un seul atome de fer avec un ou deux atomes de soufre soit réalisée.

Enfin ce qui surtout nous porte à rejeter l'hypothèse d'un sulfure intermédiaire entre FeS^2 et FeS, c'est l'absence d'une manifestation quelconque, chimique ou physico-chimique de son existence. En particulier, lors de la distillation de la pyrite, il n'y a jamais deux paliers de distillation, situés à niveaux différents, qui correspondraient à deux étapes de désulfuration. Il n'y a même pas d'inflexion dans la courbe de température, mais seulement un palier subit et ininterrompu, correspondant évidemment à une seule désulfuration, qui est celle répondant à la formation de FeS à partir de la pyrite.

Il nous reste à expliquer le surplus de soufre qu'on trouve dans le résidu. Ce surplus est du reste dans notre meilleure expérience, si faible qu'il ne correspond même pas à la formule $Fe^{16}S^{17}$. Il ne faut pas rechercher d'autre explication que celle du soufre inexpugnable restant dans le résidu après désulfuration, ainsi que nous l'avons déjà signalé, ou alors dans une désulfuration restée incomplète par suite d'une technique imparfaite.

Nous donnerons donc comme conclusion à ce paragraphe que : au point de vue chimique il n'existe pas d'autre sulfure de fer que FeS^2 et FeS entre les limites représentées par ces formules, tout en admettant que certains mélanges de ces corps entre eux ou avec du soufre en excès, peuvent être des individus cristallographiquement bien définis, et que la distillation des pyrites est bien représentée par l'équation :



$$FeS^2 = FeS + S$$

Nous avons déjà fait remarquer que les pyrites naturelles même les plus pures contiennent des impuretés diverses qui se manifestent lors de la distillation et aussi dans les produits qu'elle fournit. Quoique ces manifestations n'aient pas de rapport direct avec l'objet de ce mémoire, il nous a paru intéressant de signaler ici deux d'entre elles, qui donnent lieu à des phénomènes particulièrement caractéristiques; l'arsenic et l'eau contenus dans la pyrite.

II. — Arsenic.

Durant nos premiers essais, effectués sur des quantités assez fortes de pyrites : 6 à 12 kg., nous avons pu constater que la distillation du soufre était toujours précédée de la sublimation d'un produit jaune-orangé ne mouillant pas à l'eau, qui s'est trouvé à l'analyse être constitué en grande partie (jusque 26 0/0) de sulfure d'arsenic, mélangé de soufre en excès. Cette sublimation de sulfure

L'essai n° IV sur pyrite Pomaron à 0.41 0/0 d'arsenic est extrêmement instructif à cet égard, nous avions à dessein séparé plusieurs fractions : la première était cette poussière jaune-orangé apparaissant avant le soufre, la seconde était constituée par la plus grande part du soufre distillé. La troisième était constituée par les toutes dernières portions du soufre distillé. Nous avons fait les analyses de l'arsenic dans toutes ces fractions, ainsi que dans le résidu désulfuré et aussi dans le résidu désulfuré de l'essai n° V qui avait été porté à une température beaucoup plus élevée, 907° C au lieu de 714° C dans l'essai n° IV.

Essai n° IV.

	As 0/0
1re fraction	26,24
2e fraction	3,10
3e fraction	0,75
Résidu désulfuré	0,07

Essai n° V.

Résidu désulfuré	0,00025

Ces résultats montrent clairement que l'arsenic passe à la distillation avec le soufre, plus que probablement sous forme de sulfure d'arsenic.

Ces analyses ont été effectuées par une méthode colorimétrique très sensible, indiquée dans le traité de chimie analytique de Treadwell, édition anglaise, 1912, p. 208,

III. — Eau.

Un autre phénomène qui s'impose lors de la distillation des pyrites est l'apparition dès le début de la chauffe de fortes quantités de gaz : mélange de SO^2 et SH^2 provenant de l'eau contenue dans la pyrite.

Ce dégagement est surtout prononcé dans le cas des pyrites pulvérulentes et humides.

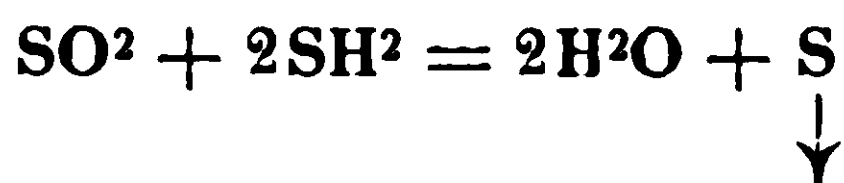
Toutefois, il ne faut pas croire qu'il s'agit uniquement d'humidité, d'eau hygroscopique : la pyrite la plus pure, la plus soigneusement séchée, même à 400° donne encore lieu au phénomène quand on la chauffe à une température plus élevée. Il s'agit là probablement d'eau combinée sous une forme quelconque dans la pyrite, peut-être aux silicates qu'elle renferme toujours en quantité plus ou moins forte. On sait en effet que l'eau combinée aux silicates argileux ne se dégage entièrement qu'au voisinage de 600° C, ce qui rentre assez bien dans notre cas. Quoi qu'il en soit le dégagement de gaz sulfurés dure jusqu'au début de la distillation du

soufre et même parfois pendant les premiers temps de cette distillation.

L'attaque de la pyrite par l'eau qu'elle contient commence déjà à une température très basse : à partir de 80° C, d'après nos expériences personnelles ; elle se traduit alors par une odeur sulfurée caractéristique accompagnée d'une perte de soufre variable, mais toujours notable, fait dont le chimiste analyste devra tenir compte dans la dessiccation de pyrites destinées à des analyses très précises.

Qu'on n'aille pas croire que nous confondions l'attaque de la pyrite par l'eau avec l'action similaire de l'air : le dégagement de SO^2 et SH^2 se produit également lors de la distillation dans le vide c'est même alors qu'il est rendu le plus sensible par la chute importante de la pression indiquée par le manomètre et par les volumes gazeux refoulés simultanément dans l'atmosphère, par la pompe. D'autre part, il ne s'agit pas d'un dégagement de SO^2 seulement, comme ce serait le cas d'une attaque du produit par l'air.

L'odeur du gaz refoulé est bien celle d'un mélange de SO^2 et SH^2, piquante et douceâtre à la fois, et leur coexistence est rendue tangible par le dépôt de soufre finement divisé, formé selon l'équation :



$$SO^2 + 2SH^2 = 2H^2O + S\downarrow$$

qui se fait dans toutes les parties froides de l'appareillage où le mélange de gaz trouve accès. Ceci longtemps avant la véritable distillation du soufre. Ce soufre divisé est même un des principaux obstacles à la réalisation d'expériences de distillation dans le vide, il pénètre partout et tend à obstruer très rapidement les conduits insuffisamment larges de l'appareil.

Les volumes considérables de gaz provenant de la cornue de distillation et l'odeur pénétrante qu'ils répandent quand on les laisse s'échapper à l'air libre, peuvent porter à s'exagérer l'importance de cette réaction secondaire. En fait, nos analyses établissent clairement qu'à l'exception de pyrites très humides peut-être, il n'y a tout au plus que 1 à 2 0/0 du soufre total de la pyrite qui se trouve ainsi transformé en mélange gazeux.

B. — **Réversibilité de la réaction.**

Le fait de démontrer la réversibilité de la réaction équivaut à établir l'existence d'un équilibre :



$$FeS^2 \rightleftarrows FeS + S$$

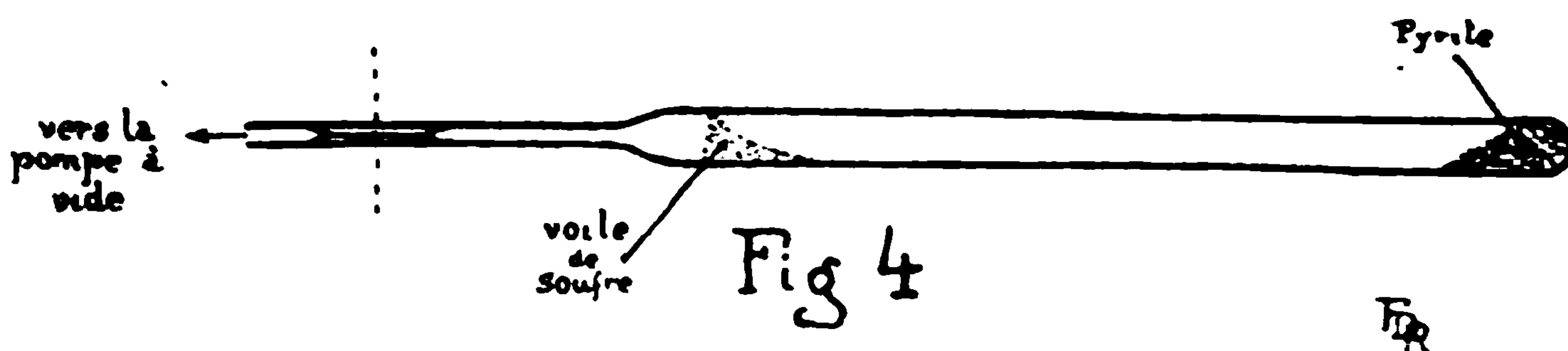
Une seule expérience nous a fourni à cet égard le renseignement le plus décisif.

Nous avons introduit dans un tube en verre d'Iéna de 41 cm. de longueur totale, avec 15 mm. de diamètre intérieur (*fig. 4*) une petite quantité de pyrite pure (la même pyrite que celle ayant servi à l'essai quantitatif n° XI). Cette pyrite avait été chauffée préala-

blement dans le vide jusqu'à commencement de distillation du soufre (621° C. exactement) afin d'éliminer complètement le dégagement de SO^2 et SH^2 dû à l'eau contenue dans la pyrite, on l'avait laissé refroidir dans le vide également.

Nous avons alors évacué ce tube aussi parfaitement que possible à l'aide de la pompe à jet de vapeur de mercure de Volmer, chauffé ce tube dans le vide jusqu'à 390° C. et nous l'avons scellé dans le vide.

Nous avons alors chauffé l'extrémité de ce tube qui contenait la pyrite, dans un four électrique tubulaire jusqu'à 660° C, tandis



que l'extrémité saillant hors du four était refroidie par un courant d'eau. Dans ces conditions la pyrite s'est trouvée partiellement dissociée et du soufre est venu se condenser en anneau de sublimation et gouttelettes liquides dans la partie froide du tube, suivant la réaction.



$$FeS^2 = FeS + S$$

Nous avons laissé refroidir le tube hors du four afin de pouvoir l'examiner à l'aise dans cet état.

L'anneau de soufre est bien net et épais, de grosses gouttelettes se sont solidifiées dans le bas du tube; d'un autre côté la pyrite montre des parties visiblement transformées; plus noires et ternes et agglomérées par places.

Le tube bien refroidi est alors placé entièrement dans le four: les deux extrémités soigneusement obturées et calorifugées avec de l'asbeste. Nous avons chauffé le four à une température légèrement plus élevée que celle utilisée pour la dissociation, 690° C. cette fois, et nous avons maintenu cette température pendant une demi-heure, après quoi nous avons laissé le refroidissement s'opérer très lentement dans le four même.

Le lendemain, en sortant le tube du four, nous avons pu constater qu'il était parfaitement clair, tout le soufre ayant disparu, et la pyrite était entièrement redevenue jaune et brillante et mobile dans le tube. Ceci correspond bien à la réaction inverse :



$$FeS + S = FeS^2$$

la réaction est donc bien réversible et doit s'écrire :



$$FeS^2 \rightleftarrows FeS + S$$

et le FeS obtenu dans nos essais provient bien d'une dissociation au sens propre du mot.

La réaction se passant en milieu hétérogène, il était nécessaire de prouver expérimentalement que la vapeur de soufre pouvait se recombiner au FeS pour former FeS^2.

Cette preuve n'a jamais été apportée jusqu'à présent, toutes les synthèses proposées pour la pyrite se basant sur d'autres réactions moins directes.

C. — Etude thermodynamique de l'équilibre

I. — Palier de distillation

Ainsi qu'on l'aura vu au chapitre I. § 1, nos premiers essais ont été faits sur d'assez fortes quantités de pyrites, dans des fours se rapprochant de dispositifs industriels. Ceci nous a permis d'observer des phénomènes qui certainement nous auraient échappé si nous nous étions bornés à faire des essais de laboratoire.

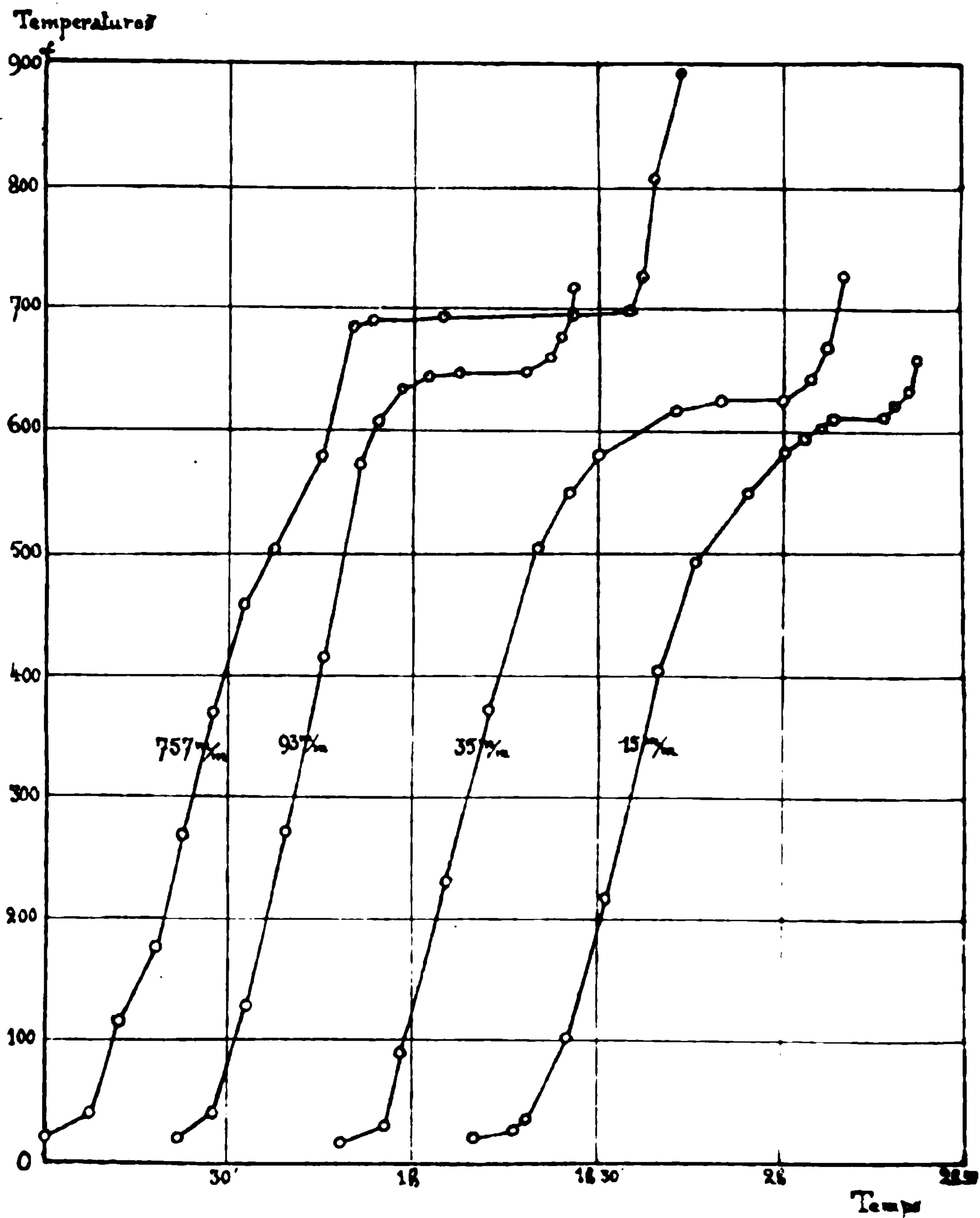
Le plus important de ces phénomènes que nous avons pu ainsi découvrir est certainement l'existence *d'un palier de distillation extrêmement net.*

Dans un graphique 1, nous figurons quelques-unes des courbes de distillation relevées pendant nos essais, les temps sont portés en abscisse, les températures en ordonnée. Nous nous hâtons de dire que des courbes d'une telle pureté ne peuvent être obtenues que moyennant une technique très serrée ; elles sont surtout sensibles aux moindres variations de pression et il nous a fallu user de certains artifices que nous décrirons au paragraphe suivant pour éviter toute surpression locale dans la masse de pyrite en distillation dont on mesure la température.

Par contre, une fois ces précautions prises, on obtient des courbes de distillation qui ne le cèdent en rien au plus belles courbes de distillation d'un liquide organique par exemple ou de refroidissement d'un mélange eutectique. Comme on le voit, nous sommes arrivés à effectuer la distillation de la pyrite dans un espace de température de 3 degrés, la température de distillation restant constante pendant un temps qui a pu aller jusque 20 min., dans les cas les plus favorables. Ce résultat est vraiment extraordinaire si l'on considère que cette température se trouve comprise entre 600° C et 700° C, c'est-à-dire à des températures que nos moyens actuels ne nous permettent pas d'apprécier à plus d'un degré près.

La pureté et la précision de nos courbes de distillation nous a suggéré l'idée qu'on pourrait éventuellement utiliser la distillation des pyrites comme étalon de température, à l'instar des distillations de liquides ou de solides comme le soufre ou la naphtaline utilisés pour des températures moins élevées.

Il y a cependant une différence fondamentale entre les deux phénomènes : dans le cas de la distillation d'un liquide ou solide pur, il s'agit d'un phénomène purement physique, le palier de distillation est provoqué par le fait que la chaleur fournie au système est absorbée pour la transformation du corps liquide en vapeur et pour sa dispersion dans l'espace. Dans le cas de la distillation de



GRAPHIQUE 1.

la pyrite, le palier de distillation exprime une triple absorption de chaleur : tout d'abord celle nécessaire à la réaction chimique, à la dissociation du FeS^2, puis celle exigée comme dans le cas précédent pour transformer le soufre libéré en vapeur et disperser celle-ci dans l'espace, enfin aussi, celle nécessaire pour surchauffer la vapeur de soufre jusqu'à la température de distillation de la pyrite.

Mais au point de vue expérimental les deux méthodes sont identiques et les résultats sont les mêmes.

Nous décrirons au paragraphe suivant les détails expérimentaux se rapportant à l'obtention de ces paliers de dissociation.

II. — Courbe de dissociation.

Il est évident d'après ce que nous venons d'exposer au paragraphe I que les paliers de distillation de la pyrite se prêtent à merveille à l'établissement d'une courbe de dissociation de la pyrite aux différentes pressions. S'il est possible, au point de vue expérimental de maintenir à volonté une pression rigoureusement constante et connue dans la pyrite en distillation, le problème sera résolu.

Néanmoins, nous allons d'abord passer en revue les autres moyens que nous aurions pu envisager pour établir cette courbe.

La dissociation de la pyrite s'exprime par l'équation suivante :



$$FeS^2 \rightleftarrows FeS + S$$

Le soufre se dégage à l'état de vapeur, il y a donc diminution de la *masse* primitivement mise en jeu et cette variation peut servir à indiquer la marche de la dissociation. Les vapeurs du soufre dégagé peuvent exercer une *pression* dans un appareil approprié; second moyen de suivre et même mesurer la dissociation. Enfin, la dissociation s'accompagne d'une *absorption* corrélatrice *de chaleur*, et ce phénomène peut également servir à reconnaître son existence.

Arrêtons-nous d'abord aux méthodes basées sur le changement des masses mises en jeu. Nous pouvons, soit contrôler la perte de poids de la pyrite, soit déterminer le poids du soufre dégagé.

La première alternative pourrait trouver une application expérimentale dans un essai conduit comme suit : Une nacelle en quartz remplaçant l'un des plateaux d'une balance plonge dans un four dont la température doit pouvoir être portée à 600-700° tout en restant aussi uniformément répartie que possible. Cette nacelle contient une certaine quantité de pyrite équilibrée par des poids placés dans l'autre plateau. Pour déterminer le point de distillation de la pyrite à la pression 0 par exemple, c'est-à-dire dans le le vide, on ferait passer un lent courant de gaz inerte, de l'azote par exemple, de manière à remplir continuellement le four. On chaufferait celui-ci assez rapidement jusque 580° environ, puis à partir de ce moment on ferait monter très lentement la température : 1 ou 2 degrés par minute seulement, tout en notant simultanément le mouvement de l'aiguille de la balance sur une échelle appropriée. On verrait qu'à partir d'une certaine température la pyrite commence à perdre de son poids. Une courbe température écart de la balance (ou perte de poids) aiderait à retrouver le poids exact au début du phénomène. La température correspondant à ce point serait la température de dissociation de la pyrite.

Pour déterminer maintenant la température de dissociation sous la pression atmosphérique, nous n'avons qu'à remplacer dans l'expérience ci-dessus décrite l'azote par des vapeurs de soufre et opérer identiquement.

Enfin, il serait même peut-être possible de déterminer par cette

méthode les températures de dissociation de la pyrite pour des pressions intermédiaires : il faudrait pour cela, créer à l'intérieur du four une pression partielle de soufre déterminée, chose extrêmement difficile mais peut-être réalisable.

Considerons, maintenant, l'autre alternative : la détermination du soufré dégagé. Cette fois il s'agirait de placer une assez forte quantité de pyrite dans un four tubulaire dont la température devrait être amenée et maintenue rigoureusement constante à la valeur choisie (600-700°). Un lent courant d'azote ou d'un autre gaz inerte passerait au travers du four et se saturerait à chaque instant de vapeurs de soufre. Ce soufre serait condensé plus loin et pesé. Connaissant le volume de gaz inerte utilisé et le volume de la vapeur de soufre entraînée dans le même temps, nous pouvons calculer la pression partielle du soufre à la température considérée. Inversement cette température est la température de dissociation correspondant à la pression partielle de soufre dans l'atmosphère du four.

Nous pouvons immédiatement faire remarquer qu'au point de vue expérimental il est impossible d'arriver à saturer à chaque instant le gaz d'un courant même très lent avec des vapeurs de soufre. Il faudrait faire varier la vitesse du courant de gaz inerte pour une même température et déterminer chaque fois la quantité de vapeur de soufre entraînée pour trouver finalement par extrapolation graphique la quantité de vapeur de soufre qui serait entraînée à la température choisie par un courant de gaz inerte infiniment lent.

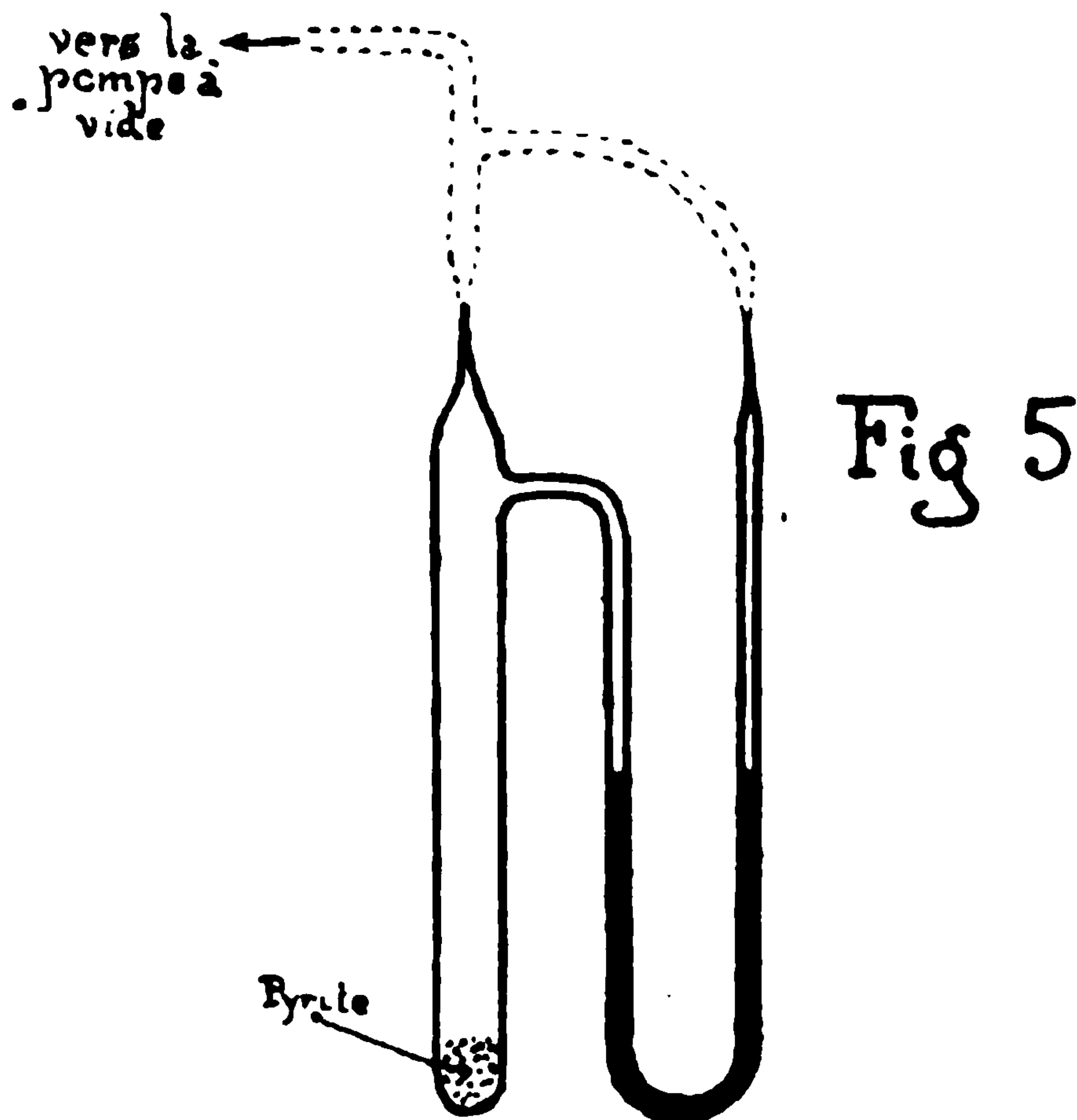
Nous n'avons essayé aucune de ces méthodes fondées sur la variation des masses mises en jeu, parce que, il nous est apparu immédiatement qu'elles seraient infiniment plus difficiles à réaliser expérimentalement et par conséquent entachées de beaucoup plus de causes d'erreur que notre méthode thermodynamique.

Avant d'aborder celle-ci, nous voulons encore jeter un coup d'œil sur les méthodes manométriques utilisant *la pression* des vapeurs de soufre dégagées pour la détermination des points de dissociation de la pyrite. Ces méthodes sont au premier abord séduisantes par leur apparente simplicité. En réalité les difficultés expérimentales sont très grandes et n'ont pas tardé à nous faire abandonner toute tentative dans ce sens. Une grosse difficulté consiste dans le choix d'un liquide manométrique approprié. Ce liquide devrait pouvoir supporter une haute température : 600 à 700° C, avoir à ces température une tension de vapeur négligeable et n'être pas attaqué par les vapeurs de soufre. De plus il doit être très dense pour éviter l'emploi d'appareils de grandes dimensions impossibles à tenir à une température uniforme.

Nous avons fait des essais dans cette voie, que nous décrivons très sommairement et à titre documentaire, puisqu'ils ont échoué.

Un premier projet, comprenant un grand manomètre différentiel rempli de plomb fondu et disposé entièrement dans un four partiellement transparent fut rapidement abandonné par suite de difficultés expérimentales insurmontables. Nous avons voulu alors nous borner à la mesure des tensions très faibles seulement

à l'aide du dispositif suivant : Nous avions fait en verre d'Iéna un tensimètre de la forme indiquée dans la fig. 5, la hauteur totale



était de 14 cc., le tube contenant la pyrite avait 15 cc. de diamètre intérieur, le tube manométrique avait 6 mm. de diamètre interne. La pyrite employée avait été chauffée préalablement dans le vide jusqu'au début de distillation du soufre, pour les raisons déjà données à propos de nos essais précédents ; on l'avait laissé refroidir dans le vide également :

Le tensimètre nettoyé à l'acide chromique, puis à l'eau distillée et séché dans le vide était garni de 5 gr. de pyrite, et le manomètre était rempli jusqu'à moitié de métal de Wood. On y faisait alors le vide aussi complet que possible à l'aide de la pompe de Volmer à jet de vapeur de mercure, simultanément dans les deux branches, tandis qu'il était chauffé au bain d'air à 300° C environ. On le laissait une demi-heure dans cet état en tapotant doucement le tube de temps à autre pour faciliter le départ de gaz occlus. Enfin on scellait les deux tubes dans le vide l'un après l'autre aussi rapidement que possible. Le tensimètre était alors disposé dans un bain de NO^3K fondu et on élevait lentement la température du bain. Cette température était mesurée au thermocouple.

Cet essai a échoué par suite de l'attaque du métal manométrique par les vapeurs de soufre et par suite de l'incertitude où nous étions d'avoir chassé entièrement les dernières traces d'eau combinée : on conçoit facilement qu'à des tensions aussi faibles que celles mesurables dans un appareil aussi réduit, les moindres traces de gaz formé joueraient un rôle perturbateur important. En tous cas les indications fournies par cet appareil étaient tout à fait fantaisistes.

Nous arrivons enfin à la méthode thermodynamique utilisant

l'*absorption de chaleur* qui se fait pendant la dissociation pour reconnaître et suivre celle-ci. Il faut croire qu'Allen et Lombard n'avaient pas connaissance de l'existence d'un palier de distillation net lors de la dissociation de la pyrite. ils ont choisi, pour déterminer leur courbe de dissociation un détour extrêmement ingénieux, mais inutile. Ils maintenaient dans l'une des extrémités d'un tube préalablement évacué, une petite quantité de FeS^2 à une température constante et bien déterminée, créant ainsi dans le tnbe une certaine tension de vapeur de soufre qu'il s'agissait alors de déterminer. Pour ce faire, ils avaient dans l'autre extrémité du même tube une certaine quantité de soufre qu'ils chauffaient alors jusqu'à distillation en construisant la courbe de distillation correspondante. Au moment de l'ébullition du soufre marqué dans cette courbe par un palier de température, il est évident que la tension de vapeur du soufre dans le tube contrebalançait la tension de vapeur du soufre due à la dissociation de FeS^2. Comme les points d'ébullition du soufre aux différentes pressions ont été déterminés très soigneusement ces derniers temps (2), de la température d'ébullition trouvée pour le soufre dans l'appareil on pouvait déduire la pression qui y régnait, donc la tension de vapeur de soufre dans le FeS^2 à la température choisie pour l'expérience.

Notre méthode est infiniment plus simple et plus directe. On détermine le palier de distillation de la pyrite même pour des pression différentes.

Partie expérimentale.

Ici encore, nous nous sommes heurtés au premier abord à des difficultés expérimentales assez imprévues : il n'est pas facile, comme nous l'avons déjà signalé, de maintenir un bon vide dans un appareil chauffé à 600-700° C et parfois davantage, d'autant mieux que la moindre fissure produit immédiatement un passage continuel d'air sur la masse en réaction, d'où un grillage intense qui change tout à fait l'allure de l'expérience. En second lieu, ainsi que nous l'avons vu, il se dégage pendant toute la première partie du chauffage et jusqu'au début de la distillation même un mélange de gaz SO^2 et SH^2, qu'il faut absorber au fur et à mesure de sa production afin de tenir une pression constante dans l'appareil. Ces gaz se combinant dans les parties froides de l'appareil avec précipitation de soufre pulvérulent ont la fâcheuse tendance à obstruer les conduits étroits de l'appareil, surtout les caoutchoucs à vide précédant le flacon absorbeur à potasse. De telles obstructions créent alors dans l'appareil avant le manomètre des pressions variables dont on ne peut se rendre compte immédiatement et qu'on ne peut en tous cas corriger. En outre, des essais nous ont montré que la masse pulvérulente de pyrite peut elle-même s'agglomérer en surface créant ainsi en elle-même des pressions internes non mesurables et perturbatrices.

(2) Matthies, *Phys, Zeit.*, 1906, t. 7, p. 395; et aussi Allen et Lombard. *Am. Jonrn. of Sc.*, 1917, t. 43, p. 175.

L'ensemble de nos essais préliminaires nous ont enfin conduits à adopter l'appareil de la *fig*. 6, qui nous a donné entière satisfaction :

Le flacon laveur *A* était à moitié rempli d'une solution saturée de

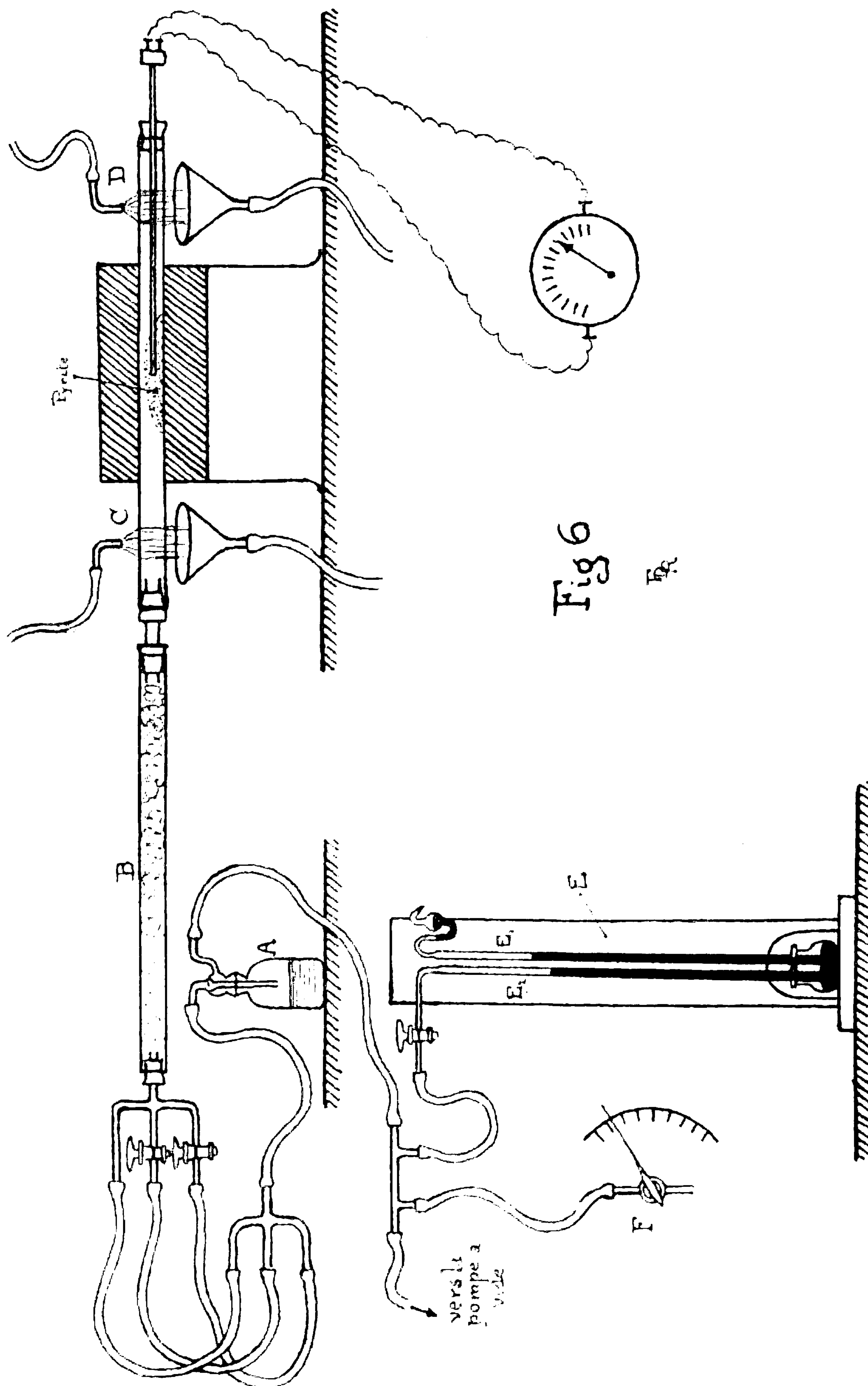


Fig 6

potasse destinée à absorber les gaz SO^2 et SH^2 formés. Il était agité pendant toute la durée de l'expérience afin de faciliter cette absorption. Le tube *-B-* de $1^m,50$ de longueur avec 5 cc. de diamètre était garni de laine de verre destinée à arrêter mécaniquement la plus grande part du soufre précipité par recombinaison des deux gaz et de sulfure d'arsenic qui sublime avant la distillation du soufre. Le caoutchouc à vide qui suit ce tube ayant une tendance toute particulière à s'obstruer, nous le faisions en triple, deux d'entre eux étaient commandés par des robinets à très large voie. Ces deux robinets étaient fermés pendant toute la première partie du chauffage précédant la distillation; au moment d'arriver au palier présumé on ouvrait un des robinets et enfin l'autre était ouvert en cours de distillation comme dernière sûreté.

Le soufre distillé était condensé en *C* et en *D* dans le tube même du four prolongé de part et d'autre de la partie chauffante. Ce tube était en quartz, long de 1 m. avec un diamètre interne de 5 cc. Il était enroulé à même d'une spirale chauffante de Nichrome de 12 m. de longueur, il prenait environ 11 ampère sous 120 volts, avec sa résistance additionnelle régulatrice. C'est l'intensité de chauffage qui s'est montrée la plus appropriée pour l'obtention d'un long palier avec l'appareillage et les charges que nous utilisions : 1000 gr. d'un mélange de 62,5 0/0 de pyrite avec 37,5 de quartz.

Pour éviter toute pression interne dans la masse, nous avons trouvé après de multiples essais qu'il fallait la rendre poreuse par le mélange avec la pyrite finement broyée d'une substance inerte inattaquable par les vapeurs de soufre. La meilleure s'est trouvée être le quartz broyé au grain d'un sable très fin, passant au tamis 40. Par cet artifice nous étions assurés que la vapeur du soufre dégagé restait continuellement en tous points de la masse en équilibre avec la pression régnant dans tout l'appareil.

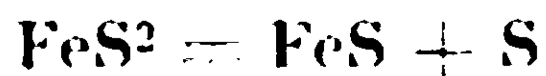
La pression était mesurée par le manomètre différentiel *E*. Le tube *E* est un baromètre construit d'après le principe indiqué par M. le professeur Crismer. E^2 est un simple tube de même diamètre que E, plongeant dans le même récipient de mercure que le baromètre; les deux tubes étaient montés sur une même échelle en verre argenté divisée en millimètres. Ce dispositif nous dispensait de faire aucune correction barométrique tout en nous permettant d'opérer dans de grandes limites de pressions.

Pour créer dans l'appareil un vide déterminé, nous y faisions le vide aussi complet que possible à l'aide d'une petite pompe à rotation dans l'huile, très efficace et nous déterminions alors après le manomètre une petite fuite à l'aide du robinet F. L'importance de cette fuite réglait la pression.

Résultats.

Ce dispositif nous a permis d'établir la courbe de dissociation de la pyrite entre 9 mm. et la pression normale, c'est-à-dire donc la courbe qui donne oour chaque pression entre ces limites, la tem-

pérature à laquelle le soufre de la pyrite est expulsé et distillé conformément à la réaction :



$$FeS^2 = FeS + S$$

A chacuu des points déterminés par nous correspondait un palier de distillation plus ou moins long suivant le rapport entre la quantité de pyrite mise en jeu et l'intensité de chauffage. Toujours bien net pour chacun d'entre eux, ils étaient dans les cas les plus favorables parfaitement stables pendant une durée de quinze à vingt minutes.

Nous donnons ici cette courbe sous forme de tableau et de graphique : graphique 2. courbe en trait plein.

Températures 550°C 600 650 700

Pressions en m/m Hg 0 m/m 100 200 300 400 500 600 700 800 m/m

GRAPHIQUE 2.

Tableau des points de dissociation de la pyrite sous les différentes pressions.

Pression en mm. mercure	Température de dissociation
9	600°
15	605
35	618
93	643
199	661
413	679
768	689

Signalons ici que les températures inscrites dans ce tableau comme du reste toutes les températures données dans ce mémoire, ont été établies à l'aide d'un seul et même instrument, elles sont donc parfaitement comparables entre elles. Notre pyromètre était un modèle de haute précision fourni par Cambrigde and Paul Instrument Company Ltd, comportant un galvanomètre à suspension unifilaire et un thermocouple de platine-platine rhodié de $1^m,50$ de longueur enfermé dans une gaine de quartz de 5 mm. de diamètre extérieur.

Pour donner plus de garanties encore à nos chiffres nous avons voulu nous livrer à l'étalonnage de notre pyromètre à l'aide de matières types. Nous avons fait choix pour cet étalonnage de deux matières types dont les points de solidification comprennent dans leur intervalle de températures celles qui intéressaient nos recherches.

Nous avons donc utilisé :

1° *Du zinc* pur de point de solidification 419°,4 C fourni par le bureau belge des Etalons physicochimiques ;

2° *Du sel* purissime (ClNa), de Merck, de point de solidification 800° C.

Nous avons répété deux fois cet étalonnage avec un pareil succès : avant et après la série de points de dissociation du tableau ci-dessus mentionné. Nous avons obtenu :

	Nature de l'étalon	Température observée	Température réelle	Différence
1re série	Zn	409°	419°5	+ 10°5
	ClNa	789	800	+ 11
2e série	Zn	408°5	419°5	+ 11
	ClNa	789	800	+ 11

Nous avons ainsi mis en évidence pour notre pyromètre un déplacement du zéro occasionnant une différence de + 11°C aux températures qui nous occupent. Toutes les températures fournies par l'instrument devaient donc être surélevées de 11° C. Ce sont

ces températures corrigées qui figurent dans le présent mémoire. Nous ajoutons que grâce à cet étalonnage nous pouvons certifier nos températures exactes à $\pm 2^{\circ}$ C près.

Nous donnons ci-dessous les chiffres trouvés par MM. Allen et Lombard, pour comparaison avec les nôtres :

Tableau des points de dissociation de la pyrite sous les différentes pressions, d'après Allen et Lombard.

Pression en mm. de mercure	Température de dissociation	Erreur possible estimée par les auteurs
0,75	575°	± 0°25
3,5	595	± 0,25
13,5	610	± 1,5
36,3	625	± 1,3
61,0	635	± 1,0
106,5	645	± 1,5
168,0	655	± 2,0
251,0	665	± 8,0
343,0	672	± 6,0
518,0	680	± 13,0

Ces chiffres portés sur notre graphique, courbe en pointillé, montrent une remarquable concordance pour des résultats obtenus à ces températures et par des méthodes aussi différentes, et les résultats se complètent heureusement, puisque MM. Allen et Lombard ont déterminé des points de la courbe aux pressions inférieures à 9 mm., ma limite inférieure; tandis que j'ai déterminé la courbe au delà de 518 mm., leur limite supérieure. Enfin, pour les pressions supérieures à 150 mm. leur précision est inférieure à la mienne.

III. — Chaleur de réaction.

Nous avons trouvé que la température de dissociation de la pyrite sous la pression atmosphérique 760 mm. est de 689° C.

La chaleur de dissociation est rattachée à ces données par la formule empirique de Le Chatelier et Matignon (3) :

$$Q = 32.T$$

dans laquelle Q est la chaleur de dissociation d'une molécule-gramme, absorbée à pression constante et T, la température absolue pour laquelle la tension de dissociation est égale à la pression atmosphérique. En appliquant cette formule à nos chiffres expérimentaux pour la dissociation de la pyrite, nous trouvons :

$$Q = (FeS.S_{gaz}) = 15^{cal},392$$

Ce chiffre doit être assez éloigné du reste de la valeur réelle, car la constante 32 de la formule de Le Chatelier et Matignon a été

(3) Matignon, *C. R.*, 1899, t. **128**, p. 103.

déduite d'expériences faites à des températures beaucoup moins élevées :

Nernst donne pour des températures élevées une formule plus exacte (4) :

$$\log p. = -\frac{Q'}{4571\ T} + 1,75 \log M + 3,2$$

pour la pression d'une atmosphère nous avons :

$$Q' = 4571.T\ (1,75 \log T + 3,2)$$

d'où :

$$Q' = 18^{cal},513$$

Kamura a calculé un chiffre très voisin :

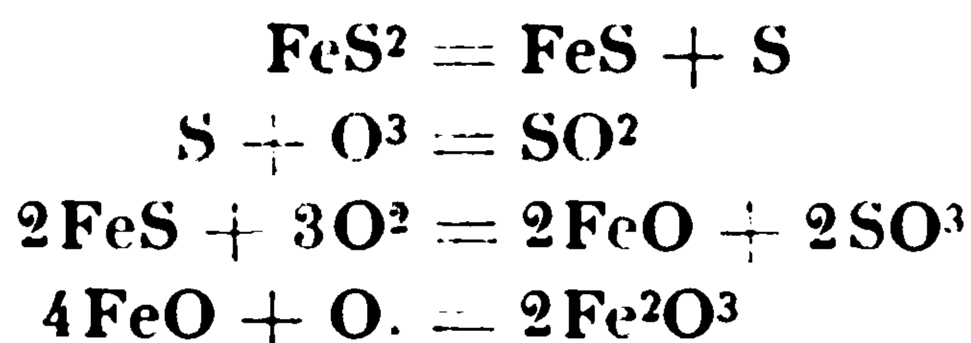
$$Q' = 18^{cal},611 \quad (5)$$

D. — Application des résultats à l'étude du grillage des pyrites.

On conçoit que nos recherches peuvent présenter un certain intérêt au point de vue industriel. Parmi toutes les applications qu'on peut en faire, il y en a une qui a déjà préoccupé les milieux scientifiques : l'étude du grillage des pyrites.

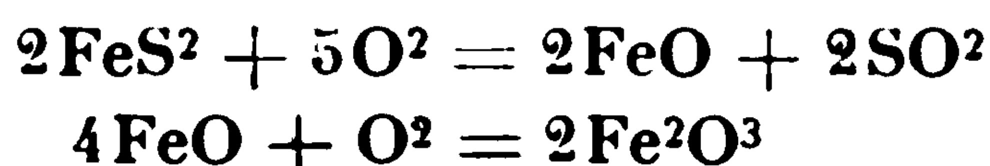
Il y a en effet deux théories du grillage qui sont toutes deux théoriquement bien fondées et entre lesquelles on n'a jamais pu choisir, faute de preuves expérimentales suffisantes.

L'une de ces théories admet que la première phase du grillage consiste en une distillation de soufre, immédiatement combiné du reste. Il resterait du FeS qui serait ensuite attaqué par l'oxygène de l'atmosphère des fours, peut-être avec formation intermédiaire de FeO :



$$FeS^2 = FeS + S$$
$$S + O^3 = SO^2$$
$$2FeS + 3O^2 = 2FeO + 2SO^3$$
$$4FeO + O. = 2Fe^2O^3$$

L'autre théorie ne prévoit pas de distillation du soufre de la pyrite, celle-ci serait attaquée par l'oxygène avec formation immédiate de FeO ou même de Fe^2O^3, sans passer par l'étape FeS :

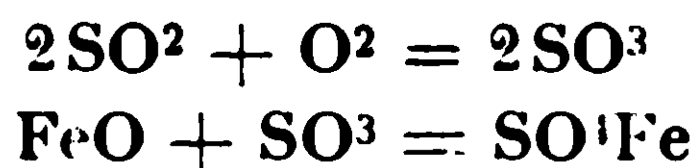


$$2FeS^2 + 5O^2 = 2FeO + 2SO^2$$
$$4FeO + O^2 = 2Fe^2O^3$$

Nous ne trancherons pas ici la question de savoir si le FeO est vraiment un des produits intermédiaire du grillage. Certains auteurs ont trouvé du SO^4Fe dans des pyrites semi-grillées, ce qu'ils expliquent par l'action de l'acide sulfurique (produit par catalyse

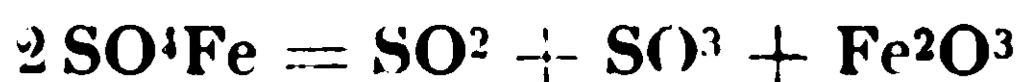
(4) NERNST, *Traité de Chimie générale*, Paris 1911, p. 309.
(5) HEICHACHI KAMURA, *Chem. and Met. Eng.*, 1921, p. 437.

d'une partie du SO^2 et O^2 passant sur le Fe^2O^3 formé) sur le FeO :



$$2SO^2 + O^2 = 2SO^3$$
$$FeO + SO^3 = SO^4Fe$$

Ce sulfate ferreux se décomposerait ensuite vers 530° C :



$$2SO^4Fe = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3$$

Il sera facile de trancher cette question une fois pour toutes, en faisant une série d'extractions et de dosages méthodiques du SO^4Fe dans des pyrites peu grillées. Nous n'avons pas eu l'occasion de nous en occuper jusqu'ici, mais nous avons projeté de poursuivre cette étude.

Par contre, nous possédons des données suffisantes pour établir que le grillage comprend FeS comme produit intermédiaire.

On a essayé de combattre cette idée par les raisonnements les moins fondés. On peut lire par exemple dans l'ouvrage spécialement consacré aux pyrites de M. P. Truchot (6) :

« Donc dans l'un ou l'autre cas $\left\{ S = Fe = S \text{ ou } Fe\langle{}^{S}_{S}| \right\}$

la molécule FeS^2 est symétrique et il n'y a aucune raison pour que l'hypothèse que certains ont émise de la formation de protosulfure de fer FeS durant le grillage soit vraie, les deux atomes de soufre se trouvant exactement dans les mêmes conditions de mobilités par rapport à l'atome de fer, etc... »

Cette explication est quelque peu simpliste, et il serait alors difficile d'expliquer la distillation des pyrites qui fait l'objet des présentes recherches et qui est pourtant un phénomène bien réel.

Il n'y a donc au contraire aucune raison pour ne pas l'admettre dans les fours de grillage.

Pour être entièrement fixés à cet égard, nous avons entrepris les recherches suivantes : Nous avons prélevé le même jour des échantillons de pyrite aux différents étages de notre four mécanique Wedge n° 11. Cette prise d'échantillons a été parfaite en un quart d'heure environ sans qu'on eût arrêté le four. Ces échantillons étaient enfermés dans des boîtes en fer hermétiquement closes, immédiatement au sortir du four. Ceci afin de les soustraire aussitôt à l'action de l'air.

Tous ces échantillons ont été alors finement broyés après refroidissement complet, soigneusement échantillonnés et enfin analysés au double point de vue :

1° Du soufre total ;

2° Du soufre libérable par les acides, soit donc du soufre monosulfure.

Les résultats de nos analyses effectuées en double pour chaque

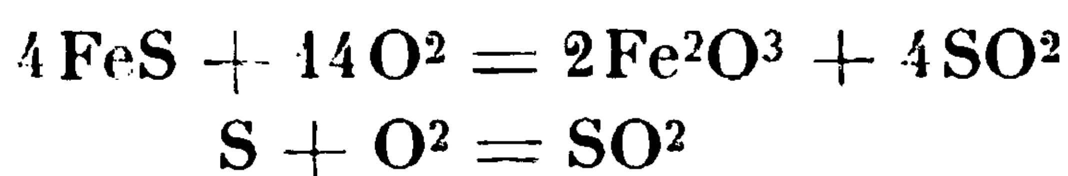
(6) P. Truchot, Les Pyrites, Paris (Dunod), 1907, p. 90.

échantillon et avec le plus grand soin sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Nature de l'échantillon	Couleur	Soufre total 0/0	Soufre libérable 0/0	Différence 0/0
Pyrite crue..........	gris jaune	46	néant	»
Etage I....	gris fer	43	6,39	36,61
Etage II...	gris fer	42,96	12,37	30,59
Etage III............	gris noir	30,54	23,98	6,56
Etage IV......	gris noir	27,5	21,04	6,46
Etage V............	rouge avec une pointe de noir	5,11	néant	»
Etage VI............	rouge	4,26	»	»
Etage VII...........	rouge	3,51	»	»
Pyrite grillée........	rouge	3,35	»	»

Ce tableau met bien en évidence qu'il y a une réaction bien différente entre les quatre premiers étages et les quatre derniers du four. De plus, elle est très brusque et se fait entre le quatrième et le cinquième étage presque entièrement. Enfin, le soufre libérable par les acides, surtout conséquent dans les troisième et quatrième étages montre bien que *la réaction qui se passe dans les premiers étages est presque entièrement une dissociation de la pyrite* et non comme on le croit généralement un grillage proprement dit ou accompagné de la sulfatisation. Ces deux réactions coexistent peut-être avec la réaction principale dans les premiers étages du four, mais évidemment pour une faible part. Au contraire, entre le quatrième et le cinquième étage, la réaction est bien due à l'inflammation et au grillage du FeS formé dans les étages supérieurs.

Nous pouvons conclure de ces données que la chaleur nécessaire pour dissocier la pyrite des premiers étages du four à pyrite (la réaction $FeS^2 = FeS + S$ étant comme nous l'avons montré fortement endothermique) est fournie d'une part par le grillage, à partir du quatrième étage, du FeS formé, d'autre part par la combustion immédiate dans ces premiers étages du soufre provenant de la dissociation. Ces deux réactions :



$$4FeS + 14O^2 = 2Fe^2O^3 + 4SO^2$$
$$S + O^2 = SO^2$$

sont exothermiques.

Nos analyses ne nous éclairent pas seulement sur les réactions dont l'ensemble constitue le grillage des pyrites, mais elles nous renseignent aussi sur les températures qui doivent nécessairement régner dans les fours de grillage. La distillation de soufre ne peut guère se faire au-dessous de 600° C, c'est donc la température

minima qui doit régner dans les étages où la distillation du soufre est bien marquée -II-III-IV par conséquent.

Nous ajoutons que ces résultats ne sont strictement valables que pour un four, un grain de pyrite et un gaz de grillage déterminés. Il est évident qu'un manque d'oxygène dans le gaz et un grain assez fort favorisent la formation de FeS, tandis qu'une atmosphère très oxydante et une pyrite pulvérulente sont défavorables à sa formation.

Résumé.

Le présent mémoire contient une étude de la distillation de la pyrite de fer.

Nous avons établi que la distillation de la pyrite se fait suivant l'équation :



$$FeS^2 = FeS + S$$

Il est impossible d'obtenir les quantités théoriques de FeS et S expérimentalement, les pyrites naturelles renfermant toujours des quantités appréciables d'impuretés.

Nous avons pourtant pu démontrer par l'analyse thermodynamique du phénomène que la désulfuration ne passe pas par des états intermédiaires entre FeS^2 et FeS. Les états intermédiaires cités par les auteurs doivent être considérés comme de simples formes cristallographiques de mélanges mal définis de FeS^2, FeS et S.

La distillation des pyrites naturelles est précédée et accompagnée de la distillation ou tout au moins de la sublimation de sulfure d'arsenic correspondant à l'arsenic qu'elles contiennent.

L'eau hygroscopique et combinée donne lieu au départ d'un mélange de SO^2 et SH^2 pendant le chauffage de la pyrite, ce départ commence déjà à partir de 80° C environ, il n'est pas encore complet à la température du début de distillation du soufre.

Par un essai direct nous avons démontré la réversibilité de la réaction et simultanément indiqué une nouvelle synthèse de la pyrite.

Nous avons montré qu'à la faveur d'un dispositif approprié on peut mettre en évidence l'absorption de la chaleur correspondant au phénomène de la distillation de la pyrite, par l'apparition d'un palier extrêmement net dans la courbe de chauffage.

Ce dernier phénomène nous a permis de procéder à l'établissement de la courbe de dissociation de la pyrite dans l'intervalle de pression de 9 mm. à 768 mm. Pour ces deux points extrêmes, nous avons trouvé les températures 600° C et 689° C respectivement.

Ces données nous ont permis de calculer la chaleur de réaction absorbée pour le dégagement d'un atome de soufre suivant l'équation :



$$FeS^2 = FeS + S$$

Nous avons obtenu en calculant au moyen de la formule empirique de Le Châtelier et Matignon ;

$$15^{cal},392$$

et au moyen de la formule de Nernst plus appropriée à notre cas :

$$18^{cal},513$$

Enfin, nous avons étudié le grillage des pyrites dans les fours industriels, le grillage donne en une première étape : FeS comme produit intermédiaire, ce qui prouve que ce grillage comporte comme première réaction une dissociation de la pyrite.

Bibliographie.

I. — *Considérations générales sur les sulfures de fer.*

Moissan. *Traité de Chimie Minérale*, 1905, vol. IV. p. 359 à 365.
P. Truchot. *Les Pyrites*, 1907.
Ulmann. *Enzyklopädie der Teknischen Chemie*, 1916, vol. IV. p. 493 et 494.

II. — *Distillation de la Pyrite.*

Moissan. *Traité de Chimie minérale*, 1901, vol. 1, p. 409.
Gmblin-Kraut. *Handbuch der organischen Chemie*, 1907, vol. I. p. 335.
Ulmann. *Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 1916, vol. IV. p. 493.

III. — *Courbe de dissociation de la pyrite.*

Karl Schubert. *Dissociation einiger Oxyde, Karbonate und Sulfide. Dissertation* : Berlin, 1909.
Hempel et Schubert. *Zeit. f. Elektroc.*, 1912, vol. 28. p. 729.
Allen et Lombard. *Am. Journ. of Sc.*, 1917, vol. 43, p. 175.
Heichachi Kamura. *Chem. and Met. Eng.*, 1921, vol. 24. p. 437.

N° 93. — Etude du système $HgO-SO^3-H^2O$; par M. PAIČ.

(1.10.1930.)

Historique.

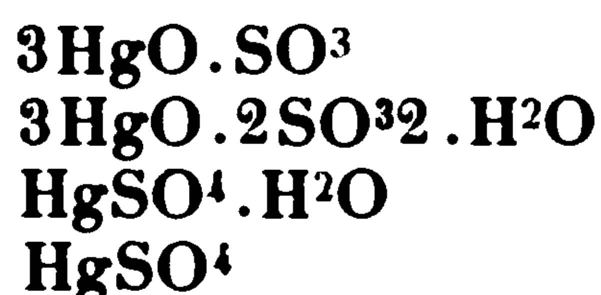
Il est connu depuis fort longtemps que le sulfate mercurique $HgSO^4$ subit au sein de l'eau une hydrolyse : la solution devient acide et laisse déposer une poudre jaune connue sous le nom de « turbith minéral » et à laquelle on attribue généralement la formule $3HgO.SO^3$.

De très nombreux travaux ont été consacrés aux sulfates basiques de mercure. Parmi ceux-ci on doit citer une étude de M. Le Chatelier (1) sur la solubilité à 14°, 50° et 100° du turbith minéral en fonction de la concentration en acide sulfurique. Les résultats trouvés par lui ont été confirmés par Hoitsema (2) à qui on est redevable d'un travail très important sur la question.

Hoitsema, en 1895, a établi les isothermes 25° et 50° du système

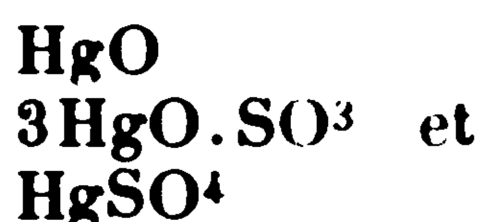
$HgO-SO^3-H^2O$, en faisant varier la concentration de l'acide sulfurique dans de très larges limites.

Les phases solides qu'il a mises en évidence à 25° sont les suivantes :



$3HgO.SO^3$
$3HgO.2SO^32.H^2O$
$HgSO^4.H^2O$
$HgSO^4$

Ces résultats ont été contestés depuis par Cox (3) qui affirme qu'à 25° il n'existe que 3 phases :



HgO
$3HgO.SO^3$ et
$HgSO^4$

D'après lui les sels $HgSO^4.H^2O$ et $3HgO.2SO^3.2H^2O$ n'existeraient pas à cette température.

Devant ces contradictions il nous a paru intéressant de reprendre cette question, en contrôlant les résultats analytiques par l'étude des radiogrammes de poudre obtenus aux rayons X par la méthode de Debye et Scherrer.

Cette étude nous a paru d'autant plus utile que d'anciens travaux, cités encore dans la littérature, sont en désaccord avec les résultats de Hoitsema.

C'est ainsi que Rây (4) discute la formule même du turbith minéral, auquel il assigne 1/2 molécule d'eau et dont il distingue deux formes α et β, d'après les différences de couleur. D'après le même auteur, le sel anhydre $3HgO.SO^3$ ne pourrait être obtenu que par une ébullition prolongée de l'eau-mère ayant donné naissance aux sels précédents.

Nous rattacherons également à cette étude le sel $4Hg.SO^3$ décrit par Athanasesco (5) : sulfate basique parfaitement cristallisé et de couleur orangé vif, qu'il a obtenu par chauffage en tube scellé à 250° d'une solution de nitrate mercurique et de sulfate de sodium dans l'acide nitrique dilué.

Méthodes d'analyse.

Tous les sulfates de mercure, à l'exception du turbith minéral sont décomposés par l'eau, ce qui empêche de les laver à l'eau.

Le sulfate mercurique anhydre était lavé à l'alcool anhydre jusqu'à disparition de toute trace d'acide sulfurique libre, puis séché à l'air.

Les autres sels étaient essorés sur filtre en verre d'Iéna, puis séchés à l'air sur plaque poreuse. De ce fait les sels retenaient toujours une petite quantité d'acide sulfurique libre, ce qui apporte dans les analyses de petites perturbations de l'ordre de 2/100 à 3/100 dans les dosages de l'acide sulfurique.

Le mercure était dosé volumétriquement à l'aide d'une solution

$n/10$ de sulfocyanure d'ammonium. L'acide sulfurique était dosé gravimétriquement sous forme de sulfate de baryum (6).

Etudes aux rayons.

Nous nous sommes servis d'un tube à rayons X à cathode incandescente de tungstène et anticathode de cuivre, fonctionnant sous 30 kilovolts et 20 miliampères.

La chambre employée pour la majorité des radiogrammes était semi-circulaire, mais pour quelques études nous nous sommes servi d'une chambre circulaire, permettant d'obtenir des raies correspondant à des angles de réflexion supérieurs à 90°. Dans ce cas, au cours de la pose, on a fait tourner la tige de verre portant la poudre afin d'obtenir des radiogrammes réguliers. Les poses employées étaient de 3 heures environ.

Travaux de Rây.

Nous rappellerons que le problème est double :

1° Le turbith minéral est-il un sel anhydre ou un semi-hydrate?

2° Existe-t-il 3 sels basiques pour lesquels le rapport moléculaire $HgO : SO^3 = 3 : 1$.

Nous nous sommes d'abord placés dans les conditions indiquées — d'ailleurs assez vaguement — par Rây : précipitation du turbith minéral par addition de sulfate de potassium dans une solution faiblement nitrique de nitrate mercurique.

Nous avons fait varier la température et la concentration de la solution et retrouvé les variations de couleur signalées par Rây.

D'autre part, nous avons préparé le sel par hydrolyse à 25° et 100° du sulfate mercurique, en explorant tout le domaine indiqué par Hoitsema pour ce sel, et en utilisant également des diiutions plus grandes que celles étudiées par cet auteur.

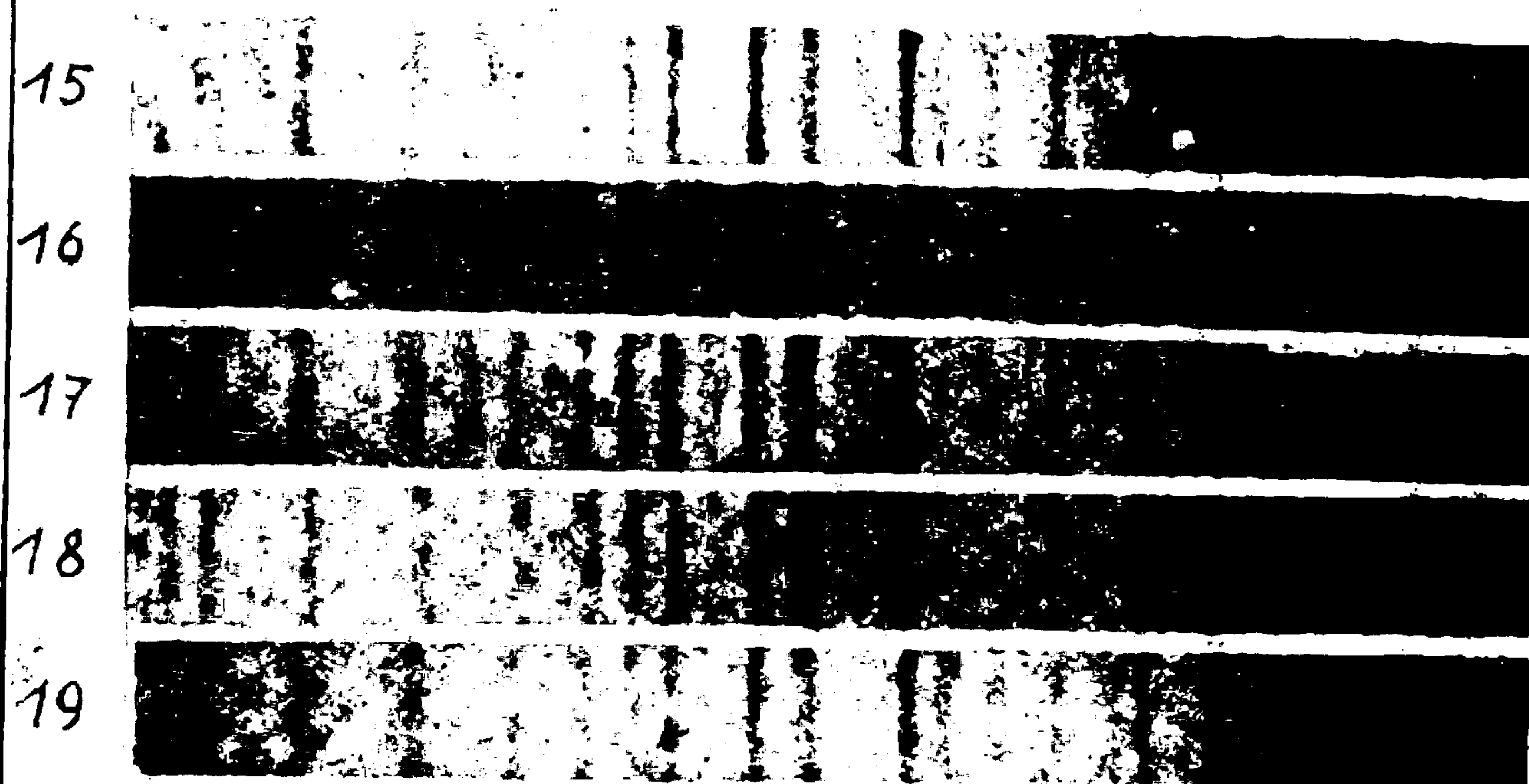
L'hydrolyse à 25° était effectuée dans des flacons agités pendant 4 heures dans un thermostat à eau. Les expériences dites « à 100° » étaient faites dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux; la solution était chauffée pendant 3 heures avec la phase solide et par suite la température de 100° n'était qu'approximative. Les quantitées d'eau employées dans ces expériences sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Quantités d'eau employées pour l'hydrolyse du $HgSO^4$.

Nos des produits et des diagrammes.								
	$t = 25°$	1	2	3	4	5	6	7
	$t = 100°$	8	9	10	11	12	13	14
Nombre de molécules de H^2O pour 3 molécules de $HgSO^4$.....		75	2000	4000	6000	12000	60000	222000


HYDROLYSE DE $HgSO_4$ À 25°.
HYDROLYSE DE $HgSO_4$ À 100°


PRODUITS D'APRES RÂY
15
16
17
18
19
20
21

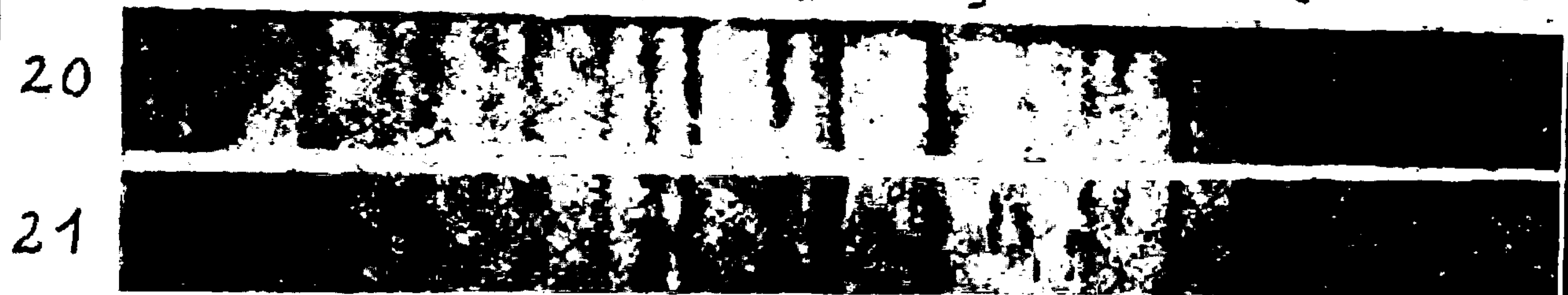
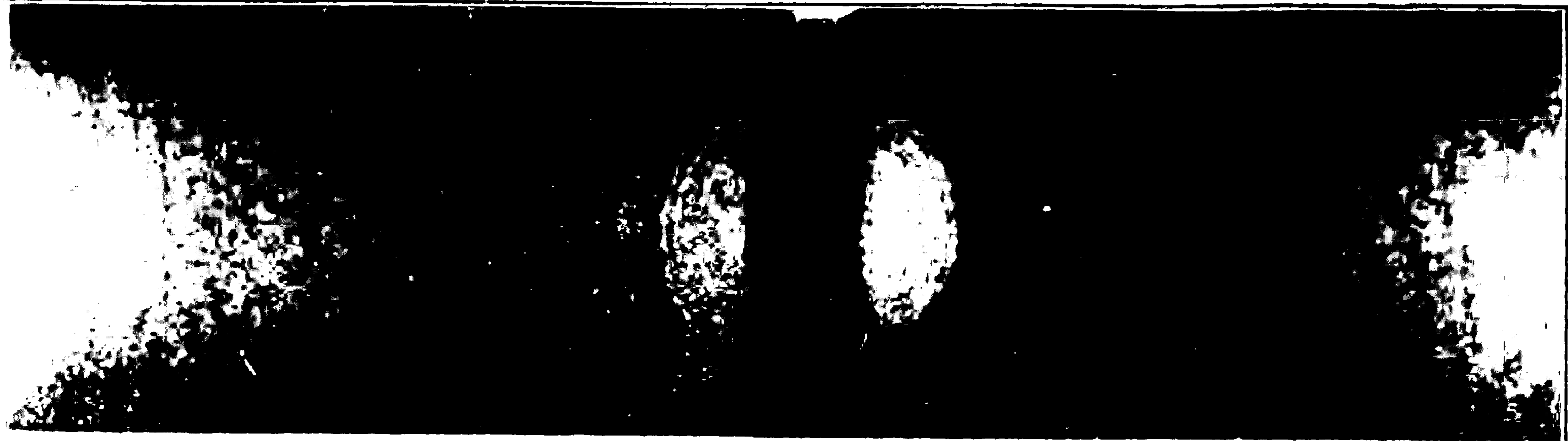
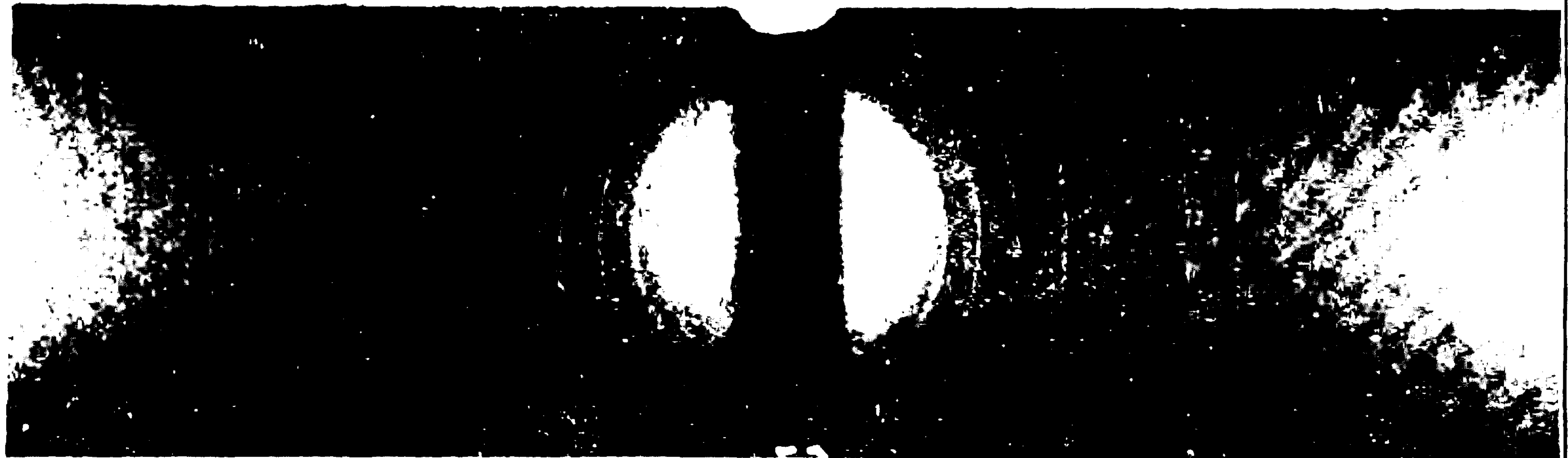

PROD. OBT. PAR BROYAGE DE $HgSO_4 + HgO$ (20) ET $3HgO\,2SO_3\,2H_2O + HgO$ (21)

PLANCHE III.

26



27



26, $3HgO \cdot 2SO_3 \cdot 2H_2O$; 27, $HgSO_4 \cdot H_2O$.

Les résultats d'analyse sont consignés dans le tableau II. On y remarquera le léger excès d'acide sulfurique signalé précédemment.

TABLEAU II.

Analyses du turbith minéral pour différentes préparations.

Nos de produits et de diag. des rayons X	Formule présumée : $3HgO.SO^3$ Nombre de molécules :		Formule présumée : $3HgO.SO^3.1/2H^2O$ Nombre de molécules :		
	HgO	SO^3	HgO	SO^3	H^2O
9	2,99		3,02		
	2,98		3,02		
6	3,00	1,03	3,03	1,02	
	2,98	1,03	3,02	1,02	
15	3,01		3,05		
	3,02		3,05		
	3,00		3,05		
16	2,99		3,03		0,26
	2,99		3,03		
	2,99		3,03		
17	2,99		3,01		0,14
	3,00		3,04		
	3,00		3,04		
18	3,00		3,03		0,11
	3,00		3,03		
	3,00		3,04		
19	2,98	1,03	3,02	1,02	0,04
	3,00	1,02	3,04	1,01	

Dans la colonne VI, nous avons porté les pertes de poids, subies par le sel après un chauffage de 24 heures à 140°, calculées en molécules d'eau.

Dans tous les cas, ces pertes sont nettement inférieures à celles qui correspondraient à l'élimination d'une demi-molécule d'eau. D'autre part à 140° le sel est en partie décomposé, et les pertes de poids sont dues, en partie tout au moins, à la sublimation d'une petite quantité d'oxyde de mercure, décelable sur les parois du four.

Ces analyses contredisent l'existences de semi-hydrate. Les résultats obtenus avec les diagrammes de poudre sont particulièrement nets. Les trois sels décrits par Rây se ramènent à un seul,

car tous les produits quelle que soit leur couleur, donnent des images rigoureusement identiques (Pl. I : 1-14; Pl. II : 15-19).

Nous avons d'ailleurs préparé le turbith minéral en l'absence d'eau, ce qui constitue une preuve de plus en faveur d'un sel anhydre. Il suffit de broyer ensemble un mélange de $HgSO^4$ et de HgO (Pl. II : 20).

Le même sel est obtenu en broyant ensemble le sulfate basique $3HgO.2SO^3.2H^2O$ et HgO (Pl. II : 21).

Les différences de couleur que présentent les poudres suivant le mode opératoire proviennent des différences de grosseur des cristaux.

Sulfate basique $4HgO.SO^3$.

Nous avons reproduit les expériences d'Athanasesco en chauffant pendant 7 heures en tube scellé à 250° un mélange de nitrate mercurique, de sulfate de sodium et d'acide nitrique plus ou moins étendu.

Pour les cristaux obtenus, l'analyse chimique et les radiogrammes correspondent au turbith minéral (tableau III; Pl. II : 22, 23); mais dans ce cas, les cristaux sont bien formés et visibles à l'œil nu. De ce fait leur teinte est d'un orangé vif.

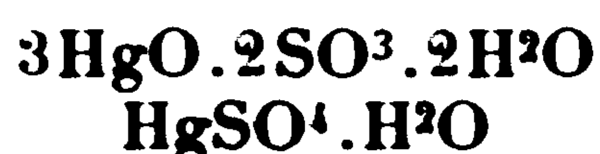
TABLEAU III.

Analyse des produits d'après Athanasesco.

Nos des produits et des diagrammes	Formule présumée : $3HgO.SO^3$ Nombre de molécules :		Formule présumée : $4HgO.SO^3$ Nombre de molécules :	
	HgO	SO^3	HgO	SO^3
22	3,01	1,00	3,90	1,30
23	3,03	0,94	3,93	1,22

Travaux de Hoitsema.

Nous examinerons maintenant les deux sels signalés par Hoitsema comme existant à 25° et contestés par Cox :



$$3HgO.2SO^3.2H^2O$$
$$HgSO^4.H^2O$$

Nous nous sommes placés, pour cette étude, dans les domaines respectifs indiqués par Hoitsema pour ces deux sels.

Les analyses chimiques et les radiogrammes caractéristiques de poudre confirment d'une manière indiscutable l'existence de ces 2 sels à la température de 25° (Tableau IV; Pl. III : 26, 27).

TABLEAU IV.

Analyse des sulfates mercuriques $3HgO.2SO^3.2H^2O$ et $HgSO^4.H^2O$.

Nos des produits et des diagrammes	Formules	Nombre de molécules :		
		HgO	SO^3	H^2O
26	$3HgO.2SO^3.2H^2O$	3,00	2,04	2,02
		3,00	2,06	2,00
		3,00		
27	$HgSO^4.H^2O$	1,00	1,00	1,00
		1,00	1,00	1,00
		1,00		

Nous signalerons pour terminer que pour des teneurs en SO^3 supérieures à 8 molécules pour cent, nous avons retrouvé la phase $HgSO^4$ indiquée par l'auteur précédent.

A propos de ce sel nous nous permettrons une remarque : le sel basique $3HgO.4SO^3$, indiqué par Hopkins (7) en 1830 n'est autre que le sulfate mercurique normal $HgSO^4$.

Nous avons en effet repris les expériences d'Hopkins en versant de l'acide nitrique concentré sur du turbith minéral : le sel qui prend naissance est $HgSO^4$ (Pl. II : 24, 25).

(Travail du Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.)

BIBLIOGRAPHIE.

1. LE CHATELIER, *C. R.*, **98**, 1884, p. 675.
2. HOITSEMA, *Ztschr. f. phys. Chem.*, **17**, 1895, p. 657
3. COX, *Ztschr. f. allg. und anorg. Chem.*, **40**, 1904, p. 146.
4. RAY, J. *of. Chem. Soc.*, **71**, 1897, p. 1097.
5. ATHANASESCO, *C. R.*, **103**, 1886, p. 272.
6. NJEGOVAN MARJANOVIC, *Ztschr. f. anal. Chem.*, **73**, 1928, p. 271.
7. HOPKINS, *Amer. Journ. of. Sc.*, **18**, 1830, p. 364.

N° 94. — Note sur l'instabilité des poudres colloïdales; par Henri MURAOUR.

(11.10.1930.)

L'avarie des poudres a déjà fait l'objet de nombreux travaux dont les conclusions sont souveut contradictoires. Une opinion courante attribue à la molécule des éthers nitriques qui entrent dans la composition de ces poudres une instabilité fondamentale. A la température ordinaire, ces molécules seraient déjà en décomposition (décomposition extrêmement leute il est vrai). Les épreuves de chauffage auxquelles on soumet les poudres pour juger de leur

stabilité ne feraient qu'accélérer un phénomène qui existerait déjà à la température ordinaire. A l'encontre de cette théorie, il faut noter qu'une nitrocellulose ou bien de la nitroglycérine convenablement lavées paraissent pouvoir se conserver indéfiniment aux températures voisines de 15 à 20°.

Nous avons antérieurement signalé la nécessité de distinguer dans l'étude de la décomposition des poudres entre les deux modes de décomposition dont sont susceptibles les éthers nitriques (1). Ces deux modes sont : la décomposition thermique et l'hydrolyse. Comme toutes les molécules organiques. les éthers nitriques se décomposent sous l'action de la chaleur; cette décomposition est accompagnée d'une combustion interne. Ce phénomène est le même que celui observé avec les dérivés nitrés organiques (acide picrique ou trinitrotoluène par exemple). La vitesse de décomposition augmente suivant une loi exponentielle avec la température, ceci, par suite de la répartition statistique de l'énergie entre les différentes molécules. Le nombre des molécules activées, c'est-à-dire ayant reçu l'énergie suffisante pour être décomposées, augmente, en effet, d'une façon exponentielle avec T. Théoriquement, la décomposition devrait se poursuivre avec une très grande lenteur à la température ordinaire, pratiquement cette décomposition n'a jamais pu être mise en évidence et il existerait même encore à l'heure actuelle, en Italie, de la nitroglycérine fabriquée par Sobréro il y a 80 ans et ne présentant pas trace d'instabilité.

Le second mode de décomposition, l'hydrolyse, est particulier aux éthers nitriques. Acidifions légèrement, par une trace d'acide nitrique, par exemple, de la nitrocellulose ou de la nitroglycérine que nous abandonnerons pendant plusieurs mois à la température ordinaire, nous constaterons, un jour, que le produit s'est fortement acidifié, des vapeurs nitreuses seront visibles à l'intérieur du flacon, et l'analyse nous montrera une forte diminution du taux d'azote de l'éther nitrique. Si nous attendons suffisamment longtemps, l'éther nitrique se décomposera entièrement. Ce phénomène n'a rien à voir avec la décomposition thermique dont nous venons de parler. Il est, selon nous, la véritable cause de l'avarie des poudres (2).

La trace d'acide nécessaire pour amener la décomposition peut avoir différentes origines : lavage insuffisant du coton-poudre laissant subsister une trace d'acide ou bien présence d'une petite quantité d'un éther nitrique instable à la température ordinaire,

(1) Voir « Chimie et Industrie » : « La décomposition des poudres et explosifs et la théorie des stabilisants ». Volume 20, n° 4 octobre 1928. Dans cet article, le terme coton-poudre stabilisé a été employé pour désigner, comme il est d'usage, un coton convenablement lavé à l'eau bouillante et non un coton additionné de stabilisant.

(2) La décomposition par hydrolyse et autocatalyse n'est pas particulière aux éthers nitriques. Le formiate de cellulose qu'il est à peu près impossible d'obtenir exempt de traces d'acide formique est instable à la température ordinaire. Il s'acidifie peu à peu, mais ici l'acide formique libéré n'exerce pas, comme l'acide nitrique, d'action secondaire oxydante sur la molécule de cellulose.

éther sulfonitrique ou éther nitrique de sucre formé par désagrégation de la molécule de cellulose. La trace d'acide peut avoir aussi comme origine les trempages trop prolongés de la poudre dans l'eau chaude en cours de fabrication, l'eau chaude provoquant la saponification de l'éther avec départ d'acide nitrique. On voit qu'en soumettant une poudre aux essais de stabilité par chauffage on n'accélère pas simplement une réaction qui se produit déjà lentement à la température ordinaire, mais on substitue à la décomposition par l'hydrolyse, qui n'existe d'ailleurs que si la poudre renferme une trace d'acidité, une décomposition thermique qui est toute différente. Ceci ne signifie pas que dans les essais effectués par chauffage la décomposition par hydrolyse ne puisse jouer un rôle. Ce point sera examiné plus loin.

Nous avons cherché à vérifier la théorie de l'hydrolyse. Du coton poudre à 13 0/0 d azote préparé en turbine Selvig et lavé simplement à froid pour en éliminer l'acidité, a été séché à l'air à la température ordinaire. Des charges de chacune 8 gr. ont été introduites dans des flacons bouchés émeri, de 400 cmc. Le premier flacon ne contenait que le coton-poudre. Dans le 2e nous avions introduit en outre un tube de verre contenant de l'anhydride phosphorique. Dans le 3e se trouvait un tube contenant de la diphénylamine. Le tube placé dans le 4e flacon contenait de la centralite (diéthyldiphénylurée symétrique). Ces flacons ont été abandonnés à eux-mêmes, à la température du laboratoire (18° environ), à l'abri de la lumière directe le 27 novembre 1929. Dans chaque flacon, on avait eu soin d'introduire au préalable, un fragment de papier de tournesol. Pour assurer une fermeture étanche des flacons, les bouchons avaient été légérement vaselinés, et étaient maintenus par un capuchon de toile solidement fixé. Dès le début, le papier de tournesol a pris une teinte rougeâtre dans tous les flacons, mais le virage s'est arrêté à une teinte rouge bleuâtre dans le flacon n° 2 contenant l'anhydride phosphorique. *Depuis une année, cette teinte du papier de tournesol n'a pas varié.* Il en a été tout autrement dans les autres flacons. Dans le flacon n° 1 ne contenant que le coton-poudre, le papier de tournesol était d'abord devenu rouge vif, puis il s'est lentement décoloré. Aujourd'hui (octobre 1930), le flacon est rempli *de vapeurs rouges de peroxyde d'azote.* Dans les autres flacons, le virage du papier de tournesol s'est également produit, mais beaucoup plus lentement que dans le flacon n° 1. La teinte du papier est aujourd'hui rouge vif pour le flacon contenant la diphénylamine, d'un rouge plus décoloré pour le flacon contenant la centralite. On remarque en outre, une attaque par les vapeurs nitreuses de la diphénylamine et de la centralite. La diphénylamine est devenue rouge brun, la centralite brun verdâtre. Dans les deux flacons, le coton-poudre a été coloré par place de teintes jaunâtres.

Eu résumé dans le 1er flacon, la trace d'acidité que contenait le coton simplement lavé à froid (acide libre ou acidité provenant de la décomposition à la température ordinaire d'éthers nitriques ou sulfonitriques instables) a suffi pour provoquer lentement, à la température ordinaire, la décomposition de l'éther nitrique par un phénomène d'hydrolyse. Mais l'hydrolyse n'est possible qu'en

présence d'eau, aussi l'introduction d'un tube renfermant de l'anhydride phosphorique dans le flacon n° 2 a-t-elle suffi pour arrêter complètement la décomposition (il est naturellement impossible d'affirmer que la décomposition est complètement arrêtée dans ce flacon. Ceci ne sera possible qu'après plusieurs années de conservation. Tout au moins, la fixité de la teinte du papier de tournesol permet-elle d'affirmer que cette décomposition n'a fait aucun progrès sensible dans le cours d'une année). Dans les flacons 3 et 4 la présence de centralite ou de diphénylamine en réduisant la teneur en vapeurs nitreuses de l'atmosphère a ralenti le phénomène d'hydrolyse, mais sans l'arrêter. Il est à remarquer que ce ralentissement a été plus accentué dans le cas de la diphénylamine. ce corps absorbant plus énergiquement les vapeurs nitreuses que la centralite. Ces expériences sont donc en parfait accord avec la théorie formulée.

Le phénomène d'hydrolyse de l'éther nitrique joue-t-il un rôle dans les essais de chauffage des poudres? C'est la question que nous allons maintenant examiner.

Nous comparerons pour cela les expériences faites par M. Marqueyrol par chauffage des poudres dans le vide (*Mémorial des poudres*, t. **23**, p. 178; 1928), avec les expériences exécutées en Hollande par G. de Bruin et P.F.M. de Pauw au Laboratoire de la Société Anonyme « Fabriques néerlandaises d'explosifs » (*communiqués*, n°s 1, 2, 3 et 4 de cette société). M. Marqueyrol a opéré en chauffant les poudres dans le vide à la température de 50° et en mesurant les volumes gazeux dégagés, il a ainsi obtenu des courbes régulières, (graphique n° 1 ci-joint.)

MM. de Bruin et de Pauw ont opéré en chauffant la poudre en flacon fermé, à la température de 110° et en déterminant les pertes de poids successives des différents échantillons.

Nous reproduisons figure 2 un des graphiques de ces auteurs. On remarquera l'allure toute différente du phénomène. Alors que M. Marqueyrol obtenait des courbes régulières, MM. de Bruin et de Pauw ont observé tout d'abord, une décomposition lente et régulière suivie, après un temps relativement court environ 50 h. d'une accélération très nette, de la décomposition. MM. de Bruin et de Pauw ont attribué ce phénomène à une accélération autocatalytique de la première réaction sous l'influence des produits de décomposition. Cette explication ne nous paraît pas acceptable. la 1re partie de la courbe est évidemment due à une décomposition purement thermique de la molécule des éthers nitriques. Nous ne voyons pas comment la vitesse de cette décomposition qui dépend de la répartition de l'énergie entre les différentes molécules pourrait être influencée par la présence de vapeur d'eau (voir plus loin). Selon nous, l'explication est très simple : La décomposition purement thermique représentée par la 1re partie de la courbe, entraîne la formation de bioxyde d'azote qui, au contact de l'air, donne des vapeurs nitreuses et de la vapeur d'eau, il se forme ainsi de l'acide nitrique entraînant, par sa présence, l'hydrolyse du coton-poudre et de la nitroglycérine. A partir de ce moment, deux phénomènes se superposent : la décomposition purement thermique qui. natu-

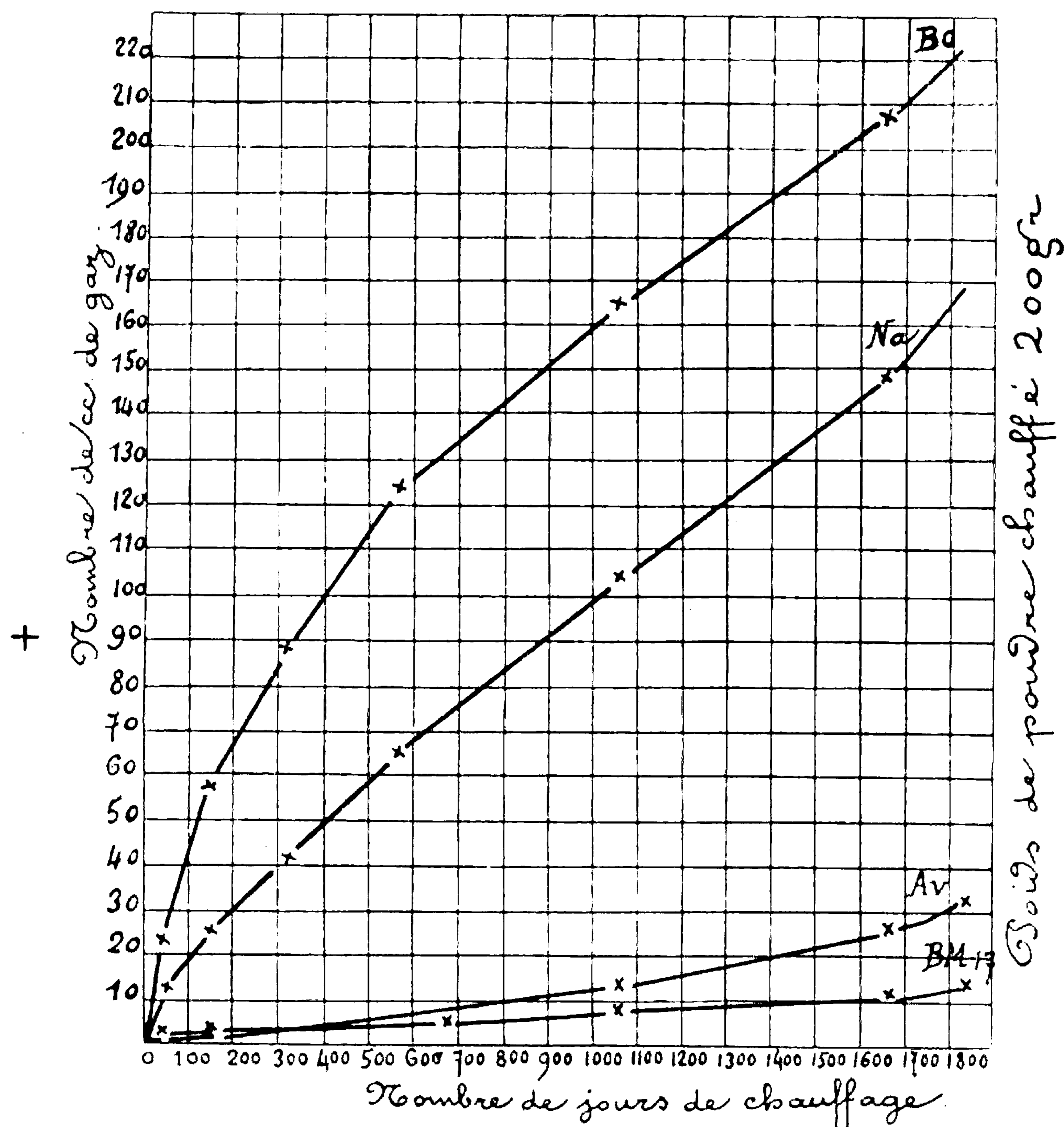


Fig. 1. — Expériences de M. Marqueyrol.

Nombre de cc. de gaz dégagés par des poudres chauffées à 50° dans le vide.

BM_{17}.........	Poudre à la nitrocellulose.
Av...........	Poudres à la nitroglycérine.
Na...........	
Bo...........	

rellement continue et l'hydrolyse autocatalytique qui s'accélère rapidement et est la cause de la déformation observée sur les courbes. Si le chauffage est effectué dans un vase de Dewar de façon à éviter les pertes calorifiques cette hydrolyse autocatalytique et les phénomènes d'oxydation de la molécule cellulosique qui en dérivent, peuvent entraîner l'inflammation de la poudre (inflammation observée par MM. de Bruin et de Pauw), mais il est bien évident que l'action d'hydrolyse ne peut se produire qu'en présence d'eau, ceci explique pourquoi, sur les courbes de M. Marqueyrol, obtenues par chauffage de la poudre dans le vide, on n'observe pas le point anguleux et l'accélération brusque que l'on remarque sur les courbes de MM. de Bruin et de Pauw, ceci explique également pourquoi, en opérant le chauffage en présence de corps déshydratants (Courbe n° 3), ces auteurs ont obtenu des courbes régulières

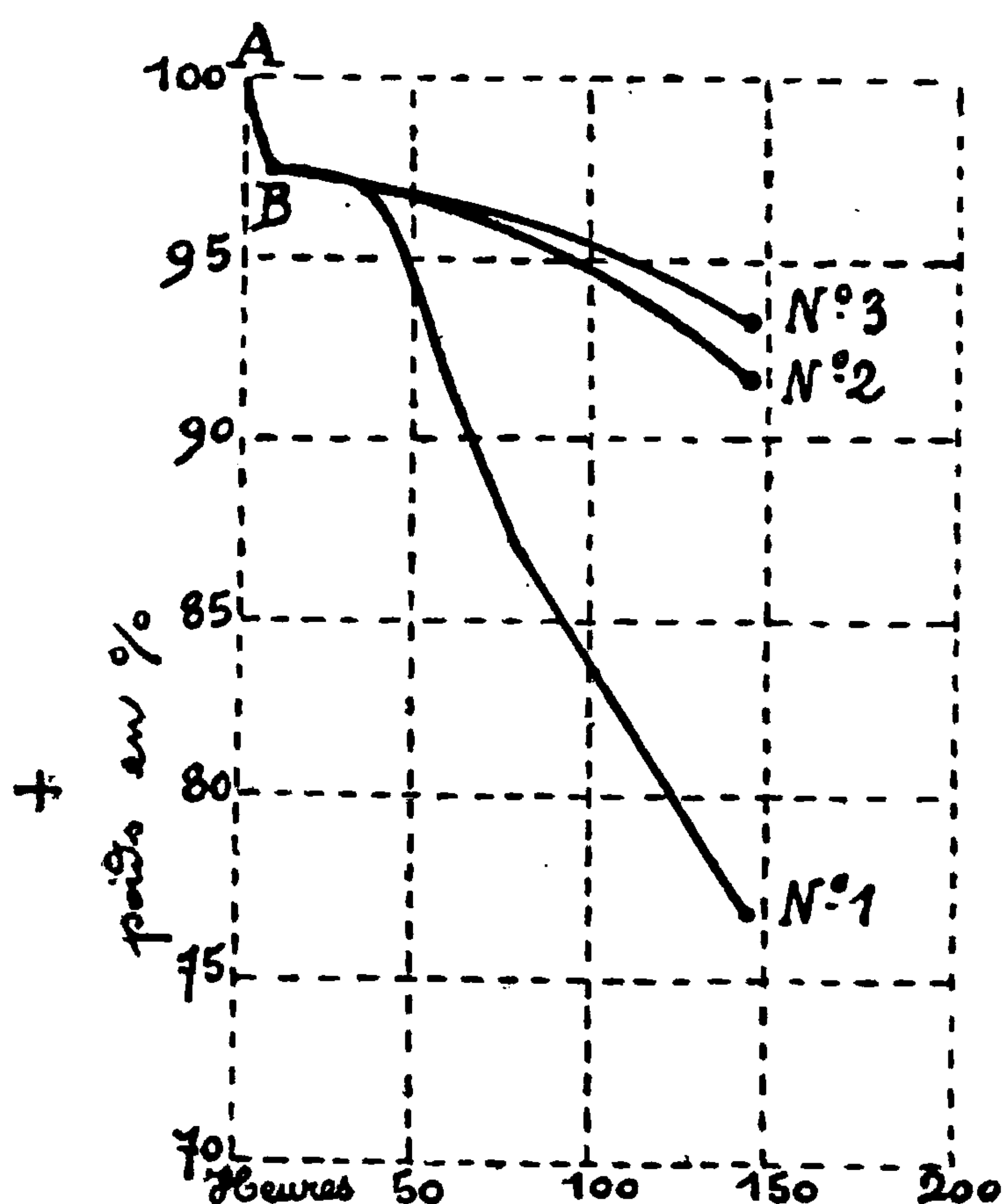


Fig. 2. — Expériences de Bruin et de Pauw.

Pertes de poids d'une poudre à la nitrocellulose chauffée à 110° en flacons fermés.

Courbe n° 1.... Poudre chauffée sans addition.
— n° 2.... — — en présence de centralite
— n° 3.... — — en présence de P^2O^5

Nota. — La poudre a été pesée puis séchée 8 heures à 110°, le flacon a alors été fermé; la première partie des courbes (A B) correspond à cette période de séchage.

dans lesquelles tout point anguleux a disparu. L'absence d'eau a empêché le phénomène d'hydrolyse et la courbe obtenue correspond à la décomposition purement thermique de l'éther nitrique. En opérant en présence de corps susceptibles d'absorber les vapeurs nitreuses comme la centralite, de Bruin et de Pauw ont observé un ralentissement de la décomposition, mais beaucoup moins accentué qu'avec l'addition d'anhydride phosphorique (Courbe n° 2). L'addition de cet absorbant n'a eu pour effet, que de diminuer la teneur en vapeurs nitreuses de l'atmosphère du flacon sans s'opposer cependant, à la formation d'une certaine quantité d'acide nitrique, c'est-à-dire à l'hydrolyse de l'éther nitrique, cette hydrolyse ayant été simplement ralentie.

En résumé, la théorie formulée et qui tend à considérer dans la décomposition de l'éther nitrique deux phénomènes distincts : La décomposition purement thermique et le phénomène d'hydrolyse de l'éther permet d'expliquer l'ensemble des résultats obtenus, soit par nous-mêmes, en opérant avec des cotons instables conservés à la température ordinaire, soit par M. Marqueyrol, effectuant le chauffage de poudre dans le vide, soit par MM. de Bruin et de Pauw, dont les expériences ont été exécutées en présence d'air, avec ou sans addition de corps déshydratants ou susceptibles d'absorber les vapeurs nitreuses.

N° 95. — Action des acides sur la cellulose ; par MM. BOUCHONNET, JACQUET et MATHIEU.

(14.8.1930).

I. *But de l'étude.*

Si l'on traite de la cellulose par les acides dans certaines conditions, on a des produits qui possèdent un certain pouvoir réducteur. Celui-ci est facilement caractérisé par l'indice de cuivre (poids de cuivre réduit à l'état de Cu^2O pour 100 gr. de cellulose que l'on fait bouillir dans une solution de carbonate de cuivre dans un bicarbonate alcalin).

On suppose que le pouvoir réducteur est dû à des groupes aldéhydiques qui terminent une molécule hypothétique. L'action des acides est alors de transformer l'hypothétique molécule de cellulose dépourvue de pouvoir réducteur en une molécule d'hydrocellulose non moins hypothétique.

D'autre part, on sait, d'après les récents travaux sur la cellulose et ses dérivés, qu'on a pu identifier deux types seulement de cellulose : la cellulose native et la cellulose mercerisée. Précisons ce que nous voulons dire par là. Au cours de toute recherche sur les caractères d une substance, on s'attache à découvrir *des invariants* parmi la diversité des réactions et des évolutions observées. A ces invariants, suivant leur nature, se rattachent des caractères et des propriétés de la substance étudiée. Les diagrammes de Roentgen de la cellulose et de ses dérivés sont de ces invariants. Leur découverte et leur interprétation a permis une compréhension beaucoup plus grande de tous les phénomènes complexes et de toutes les contradictions dont témoigne la chimie de la cellulose.

Partant de ce qu'on savait de l'action des alcalis, des acides, des sels minéraux sur la cellulose, ayant comme documents nouveaux les diagrammes de Roentgen fixant l'identité des phases d'un point de vue cristallographique, H. Mark et K. Meyer ont décrit une structure de la cellulose. Cette représentation peut être considérée à la façon d'une formule stéréo-chimique, cette formule groupant à la fois des données chimiques et des données cristallographi ques. Guidés par cette formule, nous avons repris l'étude de l'acti n des acides sur la cellulose. Aux dosages chimiques classiques, nous avons adjoint l'étude rœntgénographique des produits obtenus.

Description des expériences.

Nous avons pris comme matière première des celluloses de diverses provenances :

1° De l'alfa (désigné dans la suite par la lettre A) ;

2° Du linters (désigné par la lettre L);

Ces celluloses nettoyées, purifiées, par les procédés habituels, sont traités ainsi qu'il suit :

I. Traitement par SO^4H^2 à 10 0/0 pendant une heure d'ébullition : la transformation paraît complète au bout de 15 à 20 minutes.

II. Même traitement, mais avec une durée de deux heures.

III. Méthode de Girard ; traitement par HCl à 22°B, pendant 25 heures à froid.

IV. Traitement par HCl à 22°B pendant 50 heures à froid.

V. Traitement par SO^4H^2 à 4 0/0. Dans ce cas, la substance est trempée dans l'acide, étalée sur du papier filtre, abandonnée quelques jours à l'air libre, puis lavée jusqu'à disparition complète de l'acidité.

VI. Traitement par l'acide oxalique à 2 0/0 à l'ébullition.

VII. Méthode de Miles. Traitement par l'acide acétique additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique servant de catalyseur dans la réaction.

Toutes les hydrocelluloses provenant de ces divers traitements ont été lavées jusqu'à disparition des dernières traces d'acidité puis séchées à l'étuve à une température voisine de 60 à 70°.

Le tableau suivant reproduit les données chimiques relatives aux différents produits :

Matières	Cendres	Indice de Cu 0/0	H 0/0	C 0/0	$\frac{H}{C}$
L — I	0,21	4,4	6,26	43,88	1,715
L — II	0,10	4,42	6,15	44,11	1,671
L — III	0,27	4,3	6,46	43,55	1,780
L — IV	0,28	3,76	»	»	»
L — V	0,61	4,06	6,28	42,94	1,755
L — VI	0,87	1,82	»	»	»
L — VII	0,51	2,32	6,35	43,39	1,756
Linters	»	0,42	»	»	»
A — I	0,17	5,5	6,15	44,11	1,671
A — II	0,11	4,3	6,47	43,35	1,790
A — III	0,34	4,31	6,41	44,10	1,745
A — IV	»	4,66	»	»	»
A — V	»	4,47	6,33	42,67	1,780
A — VI	»	2,93	»	»	»
A — VII	»	2,96	5,36	43,34	1,762
Alfa	»	0,67	»	»	»

Ce qui frappe dans ce tableau, est le manque de constance de l'indice de cuivre, lequel nous donne une mesure des fonctions aldéhydes. On peut supposer que l'on a affaire à des mélanges.

C'est alors que nous pouvons considérer les diagrammes de

HYDROCELLULOSES de LINTERS
LUMIÈRE POLARISÉE GROSSISSEMENT 90



L_{IV}





L_{III}





L_{II}





L_{I}

HYDROCELLULOSES D'ALFA

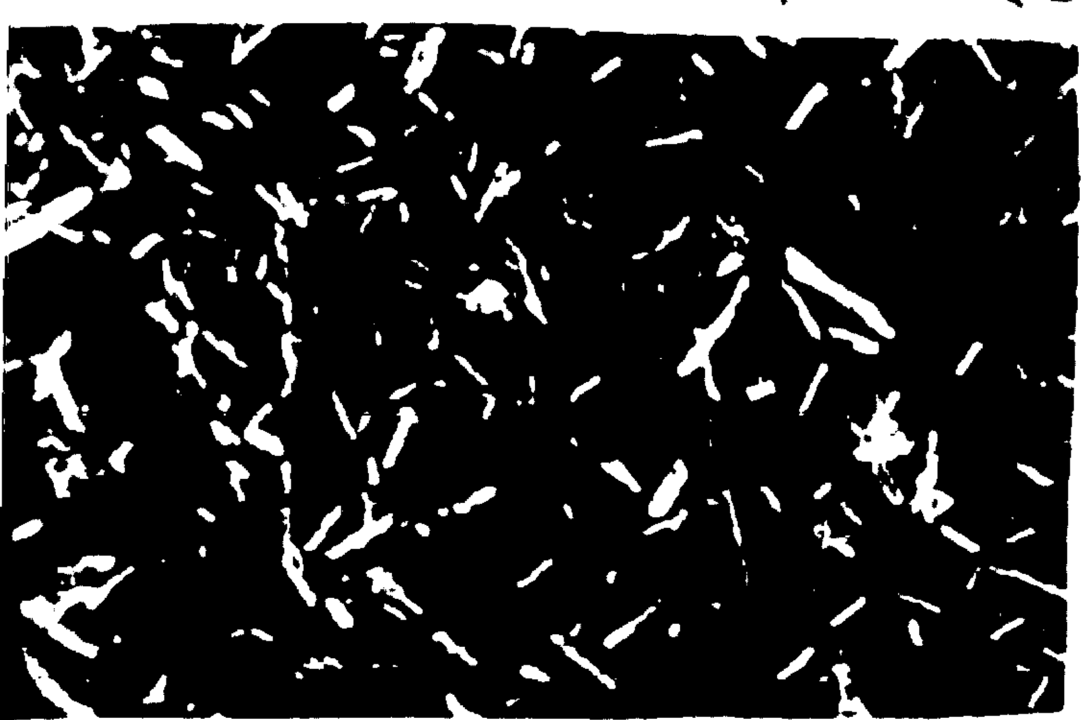
LUMIÈRE POLARISÉE GROSSISSEMENT 90



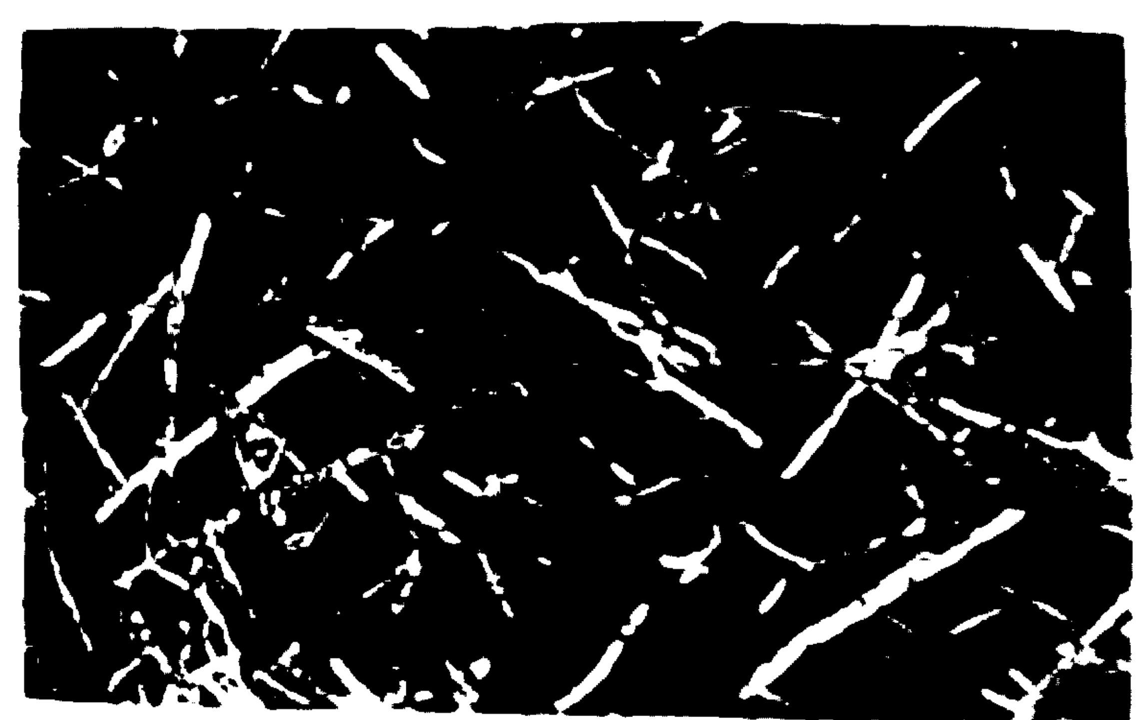
A_{IV}



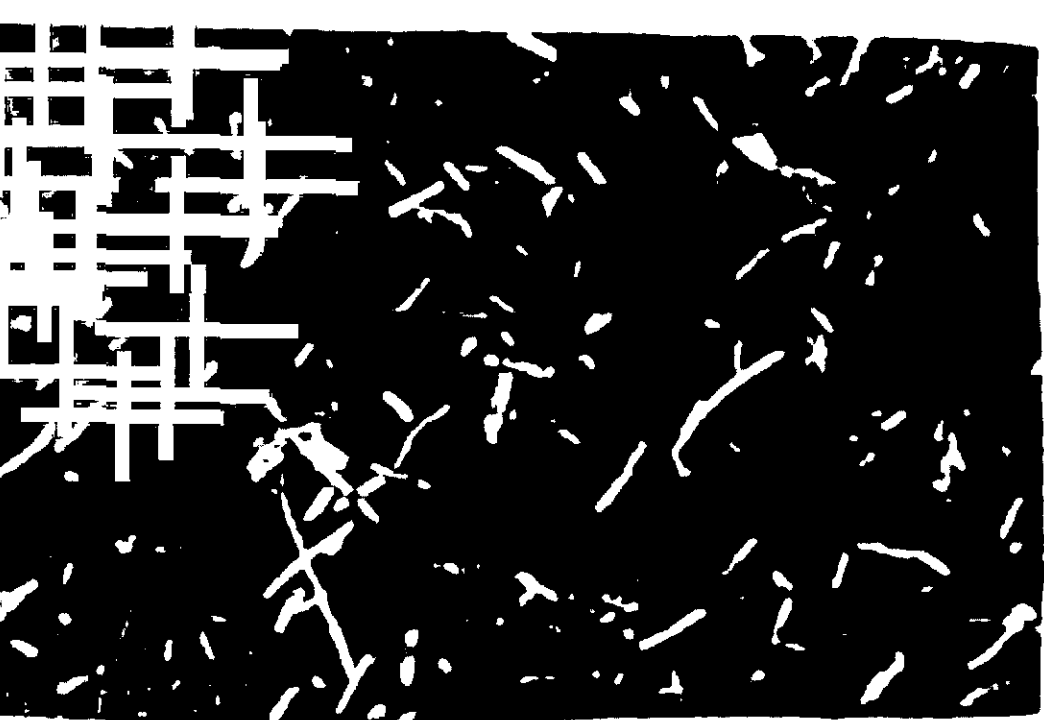
A_{VII}



A_{III}



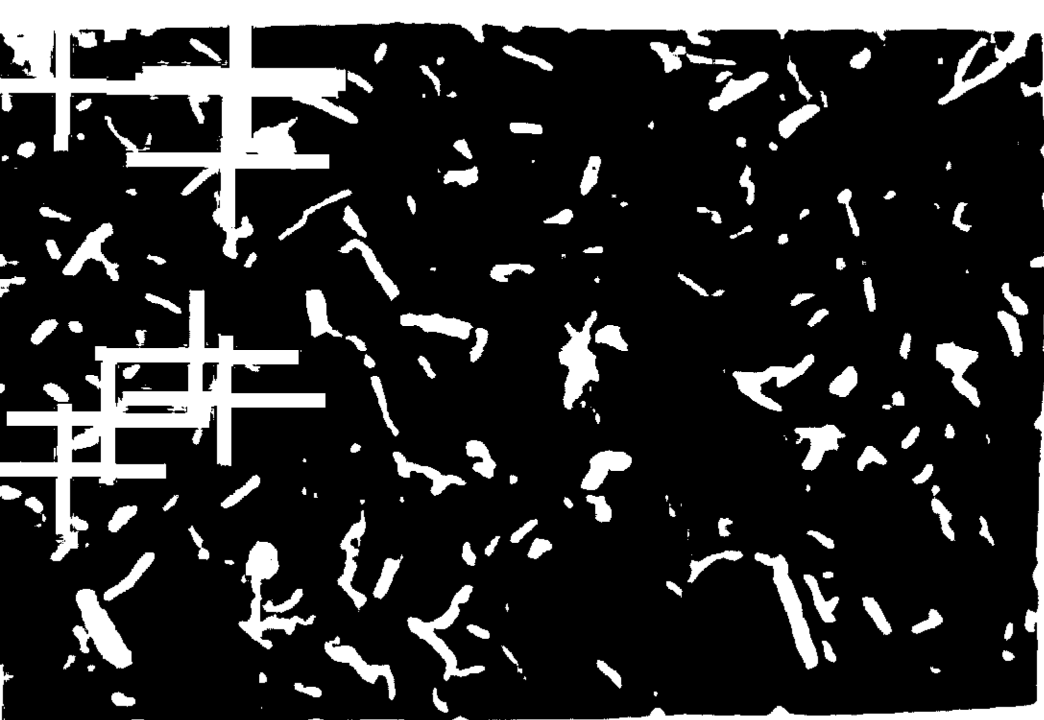
A_{VI}



A_{II}

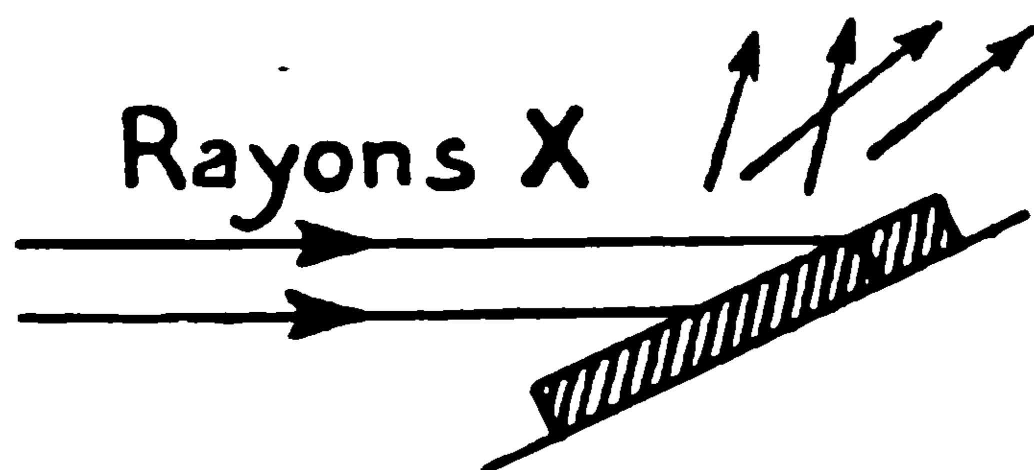


A_{V}



A_{I}

Rœntgen des produits obtenus. Les clichés ont été pris de façon à avoir toujours des résultats comparables quant à la largeur des raies. L'échantillon était étalé toujours sous une épaisseur constante sur une petite lame de mica. Un peu de colle fixait la poudre sur le mica. Ce support cristallin a été retenu de préférence à tout autre support tel que le celluloïd ou la cellophane, parce que ces derniers donnent des diagrammes de corps amorphe qui viennent empiéter sur ceux des produits cellulosés étudiés. La position de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X était telle que



l'angle du faisceau avec la petite lame était d'environ 12° On pouvait toujours mettre les divers échantillons dans la même position. Des essais différents en vue de vérifier si les résultats étaient comparables ont toujours été satisfaisants.

Le faisceau de rayons X, formé de la radiation K du cuivre, était cylindrique et avait 1/10 mm. de diamètre.

Les diagrammes relatifs aux différentes hydrocelluloses sont tous les mêmes et sont également les mêmes que ceux que donne la cellulose sous les formes différentes où nous l'avons employée.

Nous pouvons donc affirmer *avoir conservé la cellulose initiale au cours du traitement par les acides*; cette cellulose étant définie en tant que phase de nature cristalline.

De plus si nous considérons la netteté des réflexions, nous voyons que les diagrammes sont tous identiques quand nous avons affaire aux hydrocelluloses de linters, d'une part et aux produits dérivant de l'alfa, d'autre part. Et les linters donnent de meilleures réflexions que les alfas. On peut rattacher la netteté des raies des diagrammes à la grosseur des grains cristallins ou cristallites, ou bien au fait que ces cristallites sont mieux formés dans les linters que dans l'alfa.

Mais nous ne trouvons pas dans ces diagrammes, une raison des variations de l'indice de cuivre.

Nous avons fait alors les microphotographies des hydrocelluloses étudiées. Nous nous rendons compte ainsi du degré de morcellement auquel on est arrivé par l'action de l'acide sur les fibres de cellulose initiale. Si nous mettons à côté de chaque cliché l'indice de cuivre du produit correspondant, nous constatons que l'*indice est d'autant plus grand que la cellulose a été plus divisée par l'action de l'acide.*

On ne peut guère donner une loi quantitative pour exprimer ce fait, mais il est tout à fait évident lorsque l'on considère en même temps les microphotographies et les indices de cuivre.

Conclusions.

Ce résultat est à rapprocher de celui auquel arrivent Max Bergmann et Hans Machemer dans leur étude sur les produits de désintégration de la cellulose hydrolysée et la détermination de leur poids moléculaire par des méthodes chimiques, (*D. ch. G.*. 1930, t. **63**, p. 316-323).

Ces deux auteurs s'occupent surtout des produits dits très hydrolysés, c'est-à-dire des produits d'une désintégration très poussée de la cellulose. Grâce à des séparations et des dosages appropriés, et à des mesures de pouvoirs réducteurs, ils identifient les polysaccharides obtenus en démolissant la cellulose. Et ils montrent comment, pour ces produits, le pouvoir réducteur mesuré par un indice d'iode, est d'autant plus grand que la longueur de la chaîne du polysaccharide est plus longue. Les deux auteurs cités rappellent également le travail de C. J. Staud et H. L. B. Gray, qui ont obtenu des produits contenant de l'azote par l'action de phénylhydrazine dans l'eau acidulée sur des produits cellulosés. Ces auteurs ont trouvé que la teneur en azote du produit obtenu croît parallèlement avec l'indice de cuivre des substances initiales. Avec la cellulose pure, on a des produits qui ne contiennent que très peu d'azote. (Ce travail est publié dans *Ind. Eng. Chem. Analyt.*, Ed. I, 1929. p. 80; 1929, II, p. 2281).

Si on rattache ces recherches diverses à la formule stéréochimique de Meyer et Mark, on voit que le travail que nous avons fait est l'étude des produits provenant d'une très faible désintégration du produit initial; nous n'avons toujours eu affaire qu'à de la cellulose, celle-ci étant seulement plus ou moins hachée en petits morceaux. Tandis que l'attention de Bergmann et Machemer a porté surtout sur des produits d'une désintégration quasi complète arrivant très près de l'élément de la structure de la cellulose. Afin d'expliquer le fait que, sur les diagrammes de Rœntgen de nos hydrocelluloses les raies se conservent identiques, nous pouvons admettre que la netteté plus ou moins grande obtenue avec les diverses celluloses est alors due à la *qualité des cristallites*, c'est-à-dire à la perfection de leur formation, plutôt qu'à leur grosseur.

L'un des trois auteurs de ce présent travail a actuellement entrepris une recherche systématique sur les changements dans les diagrammes de Debye et Scherrer en fonction de la plus ou moins bonne formation des cristaux.

On peut aussi rattacher les travaux présentés ici à l'idée que la cellulose est mélange de deux phases : une matière cristallisée enveloppée d'une sorte de peau de nature amorphe. Cette vue est celle qui dirige les déductions que Hess tire de ses observations. L'action d'un milieu plus ou moins énergique serait de détruire plus ou moins de cette peau en libérant des cristallites ou des *paquets plus ou moins volumineux de ces cristallites*.

Ainsi on comprendrait mieux que les diagrammes de Rœntgen restent toujours identiques pour tous les produits obtenus par l'action des milieux acides sur la cellulose native. Le pouvoir

réducteur augmentant avec la multiplication du nombre des bouts de libres libérées.

Les polysaccharides seraient obtenus dès que l'on commencerait à disséquer les cristallites eux-mêmes.

On peut citer le fait rappelé dans le *Zeit. Angew. Chem.*, 1929, t. **41**, p 34, 960, que la cellulose hachée mécaniquement a un pouvoir réducteur mesuré par un indice de cuivre qui croît régulièrement à mesure que le hachage est plus poussé. Les conditions de ce travail étant assez peu définies, il serait du plus haut intérêt de le reprendre et de chercher si l'on pourrait avoir par un simple travail mécanique, des indices de cuivre à la demande. De même, il serait très utile de reprendre une étude systématique par les diagrammes de Rœntgen des polysaccharides qu'ont préparé Bergmann et Machemer. Hess, d'une part, Hengstenberg et Mark, d'autre part, ont déjà commencé une telle étude. Hess, au cours de ses premières recherches rœntgenographiques, a très souvent eu affaire à des produits très divisés de la forme des polysaccharides et de leurs dérivés. Hengstenberg et Mark ont publié dernièrement une étude sur les composés cycliques simples. Mais ce qu'il faudrait mieux saisir, ce sont les intermédiaires entre ce qui fut appelé jusqu'ici les « hydrocelluloses » et les polysaccharides.

Nous essayons actuellement de suivre la dissection de la cellulose par les acides à l'aide du microscope à forts grossissements. Entre nicols croisés les cristallites se présentent avec des couleurs différentes. Nous espérons ainsi voir quand le cristallite se démolit.

La fondation Edmond de Rotschild et le Comité scientifique des poudres mirent à notre disposition tous les moyens matériels mis en œuvre. Le travail a été fait et se poursuit à l'Institut de Chimie et au Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.

Paris, le 20 mai 1930.

Note complémentaire.

Au cours de la discussion qui suivit l'exposé à la séance de la Société chimique, l'hypothèse fut suggérée que des produits solubles peuvent rester adhérents aux particules de coton et d'alfa. La présence de ces produits solubles, très réducteurs, retenus par adsorption suffirait alors à expliquer le pouvoir réducteur des particules de cellulose. Plus la surface totale de ces particules est augmentée, plus le pouvoir réducteur doit croître, et ce que nous avons attribué à des groupes aldéhydes terminant des macromolécules de cellulose, ne serait qu'une action due aux polysaccharides inférieurs adsorbés.

Cette idée d'une adsorption peut être réfutée par deux arguments :

1° Nos hydrocelluloses avaient été très soigneusement lavées avant de mesurer l'indice de cuivre. Il y avait peu de chance que des produits solubles soient restés. De plus nous avons relavé longuement quelques-unes de nos hydrocelluloses (celles de plus

fort pouvoir réducteur), après plusieurs mois et repris leur indice de cuivre. Aux erreurs d'expériences près celui-ci n'a pas changé. Il est difficile d'admettre la présence de phases absorbées dont la proportion aurait changé au cours des lavages.

2° Qu'est-ce qu'un phénomène d'adsorption? C'est un phénomène de nature inconnue. De récents travaux sur ces phénomènes permettent de réduire l'adsorption à une simple réaction chimique connue. Il nous a semblé intéressant de tenter de ramener à un schéma qui condense déjà toutes sortes de phénomènes, comme l'est une formule stéréo-chimique, le pouvoir réducteur capricieux des celluloses et hydrocelluloses, plutôt que de se contenter d'une expression commode, mais dont le sens précis nous échappe.

Nous ne voulons pas cependant affirmer *la liberté* du groupe aldéhyde qui est au bout de la macromolécule de cellulose d'après Meyer et Mark. En effet si des sucres solubles et à pouvoir réducteur élevé se fixent sur la cellulose hachée par les acides, c'est très vraisemblablement sur les bouts des fibres; ceci semble très net d'après les microphotographies données dans cette étude, celles-ci ayant montré une variation parallèle entre le pouvoir réducteur et *la longueur* des fibres, la largeur de celles-ci ne semblant pas du tout affectée par l'action de l'acide. Ces sucres seraient donc fixés sur les groupes aldéhydes des macromolécules de cellulose. L'augmentation de pouvoir réducteur de la cellulose reste un effet de bouts. Les objections mentionnées au début de cette remarque se ramènent donc à ceci : les extrémités à pouvoirs réducteurs des macromolécules de cellulose, d'après Mark et Meyer, seraient moins simples qu'un simple groupe aldéhyde.

Paris, le 8 août 1930.

N° 96. — La formation de diisobutylène par l'acétone sous une haute pression; par A. D. PETROFF et E. S. IWANOFF.

(14.5.1930.)

Dans la série de travaux publiés récemment par V. Ipatieff et A. Petroff (1) relativement à la condensation et au cracking sous pression d'acétone et d'autres cétones, on a observé la formation d'hydrocarbures, bouillant dans des limites très larges. Le processus chimique de la formation de ces hydrocarbures présente un grand intérêt. En effet, les cétones, en particulier l'acétone, sont à l'origine de la formation de la benzine synthétique « synthine » de F. Fischer et G. Tropsch (2), et de la benzine synthétique du « kétol » (3) (Société le kétol), etc.

(1) *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 2035 ; *D. ch. G.*, 1927, t. 60 p. 758 ; *D. ch. G.*, t. 60, p. 2548; *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1956 et A. Petroff, *Bull.* (4), 1928 t. 43, p. 1272.
(2) *D. ch. G.*, t. 56, p. 2437.
(3) Bugge, *Ind. d. Holzdestil prod.*, 1927, p. 145 ; *Brennstoffchem.* t. 9 p. 219 (Ref.).

Ensuite, selon Staudinger (4) dans l'étude du caoutchouc naturel il serait plus efficace d'opérer, vu les conditions présentes de notre science, avec les caoutchoucs artificiels qui ne sont que des modèles, plus simplement composés, du caoutchouc naturel. Nous supposons que le même principe doit être appliqué à l'égard du pétrole. Quelle que soit la substance primaire dont dérive le pétrole dans la nature — les acides gras de haut poids moléculaires, ou la cellulose végétale, — dans les deux cas, plus ou moins selon les conditions de la décomposition, on doit tenir compte des cétones, comme produits intermédiaires dans le processus de la formation d'hydrocarbures. L'un de nous a déjà noté la dernière circonstance dans son ouvrage (5).

En suite de ces considérations nous avons préparé à partir de l'acétone une assez grande quantité d'hydrocarbures (près de 2 kgr.), en chauffant l'acétone à 280-300° sous pression en présence de $ZnCl^2$ comme catalyseur déshydratant (en quantité de 10 0/0. Dans ces conditions la formation d'hydrocarbures liquides a lieu avec une production considérable des gaz (C^2H^4, CO, C^n, H^{2n+2}. La distillation des bromures obtenus comme résultat du passage des gaz du cracking dans le brome, a donné 90 0/0 de bromure d'éthylène et 10 0/0 de bromures élevés. Nous avons écarté les produits oxygénés de condensation de l'acétone, dans le pyrolysat liquide, au moyen de distillations sur le Na métallique. Le rendement total en hydrocarbures est de 30 0/0 de l'acétone initiale, ou 60 0/0 de l'acétone employée pour la condensation et le cracking. Les hydrocarbures obtenus bouillaient à 40° sous la pression atmosphérique à 170° dans le vide de 13 mm. sans décomposition, et plus haut avec une décomposition incomplète.

Sans aborder ici les données de recherches de toute la gamme d'hydrocarbures, ce qui sera fait dans un autre article, nous nous occuperons à présent seulement de l'étude de la fraction légère de la benzine, de point d'ébullition à 150°.

Un fractionnement, fait à trois reprises, de 240 gr. de cette fraction, dans des limites de 10 0/0, a montré la prédominance de la fraction 100-110°.

Fr. I, 40-75° : 6 gr.; fr. II, 75-90° : 9 gr.; fr. III, 90-100° : 34 gr.; fr. IV, 100-110° : 126 gr.; fr. V, 110-120 : 31gr,5 ; fr. VI, 120-130° : 12 gr. ; fr. VII, 130-140° : 3 gr.; fr. VIII, 140-150° : 7 gr.

La fraction principale, 100-110°, a été soumise à une étude plus détaillée. Elle a été réduite à 90 0/0 par l'acide sulfurique, étant ainsi composée principalement d'hydrocarbures non saturés (comme cela était déterminé plus loin) de la série oléfinique, parce que l'hydrogénation avec Ni^2O^3 donne des hydrocarbures paraffiniques. Un fractionnement ultérieur de cette fraction s'est montré inutile, les sous-fractions ainsi obtenues avaient des indices de réfraction presque égaux, c'est pourquoi elles ont été réunies. Pour la fraction 100-110°, on a ensuite déterminé l'indice d'iode (d'après Guble), le

(4) *Zeit. Angew. Ch.*, 1929, p. 37.
(5) A. Petroff, *D. ch. G.*, 1930, t. 63, p. 75.

poids moléculaire (abaissement de la température à la congélation du benzène) et d'autres constantes.

Indice d'iode 219,9.

Poids du benzène : 24gr,036. Subst., 0gr,2158 ; $\Delta t = 0°,42$. — Trouvé : M : 108,4. — Calculé pour C^8H^{16} : 112.

Analyse. — Subst., 0gr,1281 ; CO^2, 0gr,4029 ; H^2O, 0gr,1667. — Trouvé : C 0/0, 85,78 ; H 0/0, 14,55. — Calculé pour C^8H^{16} : C 0/0, 85,71 ; H 0/0. 14,29. $d^{18}_{18} = 0,7168$; $n^{18}_D = 1,416$.

Une partie de cette fraction a été soumise à l'action de l'acétate de mercure, dans le but d'isoler les oléfines à l'état pur, dans les conditions prescrites par G. Tropsch (6) pour l'isolement des oléfines de la benzine synthétique, obtenue sous la pression atmosphérique à partir de CO et H^2. Pourtant, dans ce cas, nous n'avons pas obtenu de combinaisons complexes, mais il y a eu oxydation des hydrocarbures. Cette circonstance indique une structure iso des hydrocarbures qui se sont formés dans nos conditions (7) au contraire de ce qui a lieu lors de la synthèse de la benzine sous la pression atmosphérique.

Dans le but de déterminer la structure des hydrocarbures de la fr. 100-110°, que nous avons imaginée principalement comme un mélange des formes isomériques d'un seul octylène, probablement le diisobutylène (8), nous avons fait l'oxydation de la fraction avec un mélange chromique, dans les conditions indiquées par A. M. Butleroff (9) pour la preuve de la structure de cet hydrocarbure.

L'oxydation se passa comme cela a été indiqué par Butleroff. Nous avons isolé de l'acétone et de l'acide triméthylacétique (ce dernier, par le sel de zinc, difficilement soluble, était isolé de l'acide acétique). Après la décomposition du sel de zinc, l'acide triméthylacétique était isolé du mélange d'acides gras élevés et identifié par le sel d'argent. En résultat de la précipitation fractionnée Ag^2CO^3 fr. d'acides 160-200, nous avons obtenu les sels suivants :

I. 0gr,0504 de sel ont donné 0gr,0221 Ag, soit 44,4 0/0 Ag.

II. 0gr,043 de sel ont donné 0gr,021 Ag, soit 48,84 0/0 Ag.

III. 0gr,1082 de sel ont donné 0,0556 Ag, soit 51,38 0/0 Ag.

IV. 0gr,1214 de sel ont donné 0gr,0628 Ag, soit 51,73 0/0 Ag.

Théorie pour $C^5H^9O^2Ag = 51,64$ 0/0.

Il résulte évidemment des données précédentes que la fraction des hydrocarbures de point d'Eb. 100-110° consiste principalement en diisobutylène.

(6) *Brennffstochemie*, 1929, t. 10, p. 337.

(7) Tauss, *Petroleum*, 1918, t. 13, p. 649 ; *Central Blatt*, 1919, t. 2, p. 125.

(8) Diisobutylène de Butleroff obtenu par l'action de H^2SO^4 sur l'isobutylène liquide, p. Eb. 102°, $d_{23} = 0,715$ (*Journ. Russ. chim. phys* t. 9, p. 45). — Diisobutylène de Kondakoff obtenu par l'aetion de $ZnCl^2$, p Eb. 101-101°,7, $d_0 = 0,7326$ (*Journ. Russ. chim. phys.*, t. 28, p. 789). — Diisobutylène Malbot, p. Eb. 110-113° (*Bail.* (3), t. 2, p. 482) obtenu par l'action de $ZnCl^2$ et HCl sur l'alcool isobutylique).

(9) *Journ. Russ. chim.*, t. 9, p. 38.

Triméthyl-2.2.4-pentane (isopropyl-tert.-butylméthane).

20 gr. de la fraction 100–110° ont été soumis à l'hydrogénation Ni^2O^3 sous pression à la température de 200°.

Nous avons obtenu des hydrocarbures de point d'Eb. 95-105° qui étaient neutres à H^2SO^4, avec les constantes suivantes :

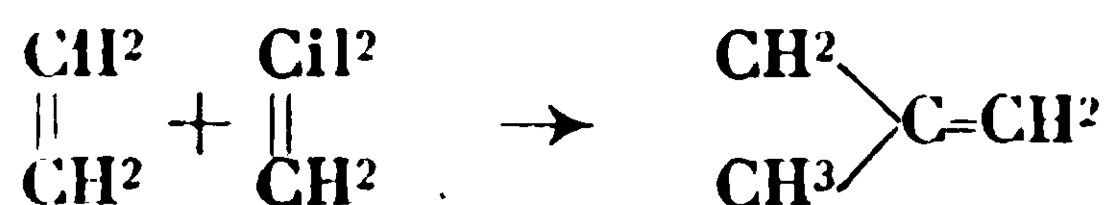
$d_{20}^{20} = 0,6959$; $n_D^{19} = 1,397$; M = 114,1 (calculé pour C^8H^{18} : 114).

Analyse. — Subst., 0gr,1567, CO^2, 0gr,4851 ; H^2O, 0gr,2231. — Trouvé : 0/0, 84,43 ; H 0/0, 15,92. — Calculé pour C^8H^{18} : C 0/0, 84,10 ; H 0/0, 15,90.

Le triméthyl-2.2.4-pentane a été préparé récemment en grandes quantités par Edger (10) au moyen de l'hydrogénation selon Sabatier du diisobutylène obtenu par l'action de H^2SO^4 sur l'alcool isobutylique. Son hydrocarbure (distillé avec la colonne à fractionner) avait un point d'Eb. de 98–99°, $d_{20}^{20} = 0,6914$ et $n_D^{20} = 1,3921$.

Cet hydrocarbure présente un intérêt pratique en ce qu'il donne moins de « choc » que toutes les sortes commerciales de benzine, c'est pourquoi il peut servir comme un standart pour apprécier le « choc » des sortes différentes de gazoline (l'heptane normal donne, au contraire, le maximum de « choc »).

Quel est donc le mécanisme de la formation du diisobutylène à partir de l'acétone, dans nos conditions? Il est évident que le diisobutylène est formé par polymérisation d'isobutylène. Ce dernier est polymérisé en diisobutylène non seulement en présence de différents agents de condensation ($ZnCl^2$, les silicates, etc.), mais aussi par une simple action de la chaleur sans catalyseurs, comme il a été naguère observé par G. V. Lebedeff et G. G. Kobliansky (11). Quant à la formation d'isobutylène ici, il nous paraît se former en suite de la polymérisation de 2 molécules d'éthylène, d'après le schéma :



En principe, la possibilité de la polymérisation de l'éthylène, en absence même de catalyseurs, dans la direction d'oléfines, a été établie dernièrement par Pease (12). Cet auteur a fait passer l'éthylène dans un tube à 600° et ensuite, en absorbant le gaz par le brome, il a noté une réduction de volume en double qu'il a expliquée par la formation de butylène (la structure n'a pas été étudiée).

Conclusions.

1. On a établi, que le chauffage de l'acétone à 300° sous pression en présence de $ZnCl^2$ donne des carbures qui consistent principale-

(10) G. Edgar, *Ind. Eng. Chem.* 1927, t. 19, p. 145.
(11) *Journ. Russ. phys. chim.*, 1929, t. 61, p. 2176.
(12) R. Pease, *Am. chem. Soc.*, 1930, p. 1158.

ment en oléfines non saturées de structure iso. Le pour cent des hydrocarbures naphténiques est très petit.

2. Le fait de la formation d'une plus grande quantité de diisobutylène prouve une décomposition considérable de l'acétone avec formation d'éthylène, et aussi polymérisation du dernier dans la direction d'oléfines (éthylène, isobutylène, diisobutylène, etc.).

3. Nous nous proposons d'étudier dans quelle mesure la présence des catalyseurs spécifiques ($ZnCl^2$, HCl, etc.) peut aider la condensation de l'éthylène sous pression dans la direction d'oléfines et en même temps empêcher sa condensation en hydrocarbures naphténiques.

(Institut chimique de l'Académie des Sciences de U. S. S. R.).

N° 97. — Sur l'aminomalonate d'éthyle et ses dérivés par MM. R. LOCQUIN et V. CERCHEZ.

(10.7.1930.)

Alors que la chimie de l'éther malonique constitue un ensemble de travaux assez complet, aucune étude systématique n'a encore été entreprise en vue d'obtenir *l'aminomalonate d'éthyle* $NH^2-CH=(COOC^2H^5)^2$ lui-même et d'en étudier ensuite les propriétés.

Nous avons pensé qu'en raison des multiples réactions ou transformations auxquelles, théoriquement du moins, peut ce prêter cet éther, il serait intéressant de trouver un procédé permettant de le préparer commodément et abondamment.

Or, parmi les moyens (1) auxquels on peut faire appel pour atteindre le but désiré, la réduction de *l'éther isonitrosomalonique :* $NOH=C=(COOC^2H^5)^2$ nous a paru être celui auquel il était préférable de s'adresser bien qu'elle ait déjà été tentée, sans grand succès, par d'autres expérimentateurs.

L'isonitrosomalonate d'éthyle est en effet un corps bien connu qu'on peut se procurer, avec un rendement d'environ 90 0/0 de la théorie, soit par le procédé Conrad et Bischoff (2) modifié par Ratz (3) (action d'un lent courant d'anhydride azoteux sur une solution alcoolique de malonate d'éthyle sodé) soit, mieux encore, par le procédé Bouveault et Wahl (4) (action d'un courant de nitrite de méthyle sec sur la même solution).

A ces deux procédés, qui présentent l'inconvénient de nécessiter

(1) Entre autres, Piloty et Nerensheimer (*D. ch. G.*, 1906-39 514) ont obtenu pour la première fois du chlorhydrate d'aminomalonate d'éthyle en faisant agir, trois jours durant, de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique sec sur le sel de sodium de l'acide aminomalonique résultant lui-même, ainsi que l'avaient démontré Rubemann et Orton (*Journ. chem. Soc.*, 1895, 67, 1005), de la réduction par l'amalgame de sodium du nitromalonamide : $NO^2-CH(CONH^2)^2$.

(2) Conrad et Bischoff, *Ann. der Chem.*, 1881, t. 209, p. 211.

(3) Ratz, *Monatshefte für Chem.*, 1904, t. 25, p. 123.

(4) Bouveault et Wahl, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, t. 29, p. 528 et 9[illegible].

de grandes quantités d'alcool absolu et une surveillance continuelle, nous en joignons un troisième, plus économique et plus simple que les précédents et dont le principe rappelle celui qui avait permis à Wolff (5) d'obtenir l'éther isonitrosoacétylacétique, à Müller (6) et ensuite à Conrad (7) d'obtenir l'éther isonitrosocyanacétique. Il consiste à ne faire intervenir ni dérivé sodé, ni alcool absolu, mais à traiter *directement*, à la température ordinaire, le malonate d'éthyle (1 mol.), en milieu acétique ou chlorhydrique, par un excès (3 mol.) d'acide nitreux formé au sein même du milieu dans lequel il doit réagir (8).

On verra plus loin, dans le mémoire descriptif publié par l'un de nous, qu'en dépit des résultats différents obtenus par Curtiss et ses collaborateurs, on peut se placer dans des conditions expérimentales telles que la préparation de l'isonitrosomalonate d'éthyle en quantités quelconques est des plus faciles et des plus économiques.

Restait à résoudre la question de la transformation de cet oximido-éther en amino-malonate d'éthyle.

Piloty et Nerensheimer (9), les premiers, ont essayé de réaliser cette transformation sous l'influence de l'amalgame d'aluminium. Ils obtinrent effectivement ainsi l'amino-malonate d'éthyle, avec un rendement d'environ 60 0/0 disent-ils, mais ils ne purent l'isoler que sous forme de chlorhydrate, ainsi qu'ils l'avaient d'ailleurs fait d'une autre manière (1).

Plus tard Johnson et Nicolet (10), reprirent cette réaction. L'épuisement des boues aluminiques leur parut tellement fastidieuse qu'ils cherchèrent à utiliser l'hydrogène sulfuré comme agent réducteur au lieu et place de l'amalgame d'aluminium ce qui leur fournit l'amino-malonate d'éthyle — toujours sous forme de chlorhydrate — avec un rendement de 47 0/0 en opérant sur 10 gr. d'éther isonitrosé.

Plus récemment, Putochin (11) prépara également du chlorhydrate d'amino-malonate d'éthyle en se conformant aux indications de Piloty et Nerensheimer. Ce mode opératoire ne lui ayant probablement pas donné entière satisfaction, il essaya d'hydrogéner catalytiquement l'éther isonitrosé par l'hydrogène en présence de mousse de platine en milieu liquide. En deux jours il obtint ainsi 3 gr. de chlorhydrate d'amino-malonate d'éthyle, formé avec un rendement de 60 0/0 de la théorie.

Entre temps Conrad et Schultze (12) tentèrent de réduire l'éther

(5) Wolff, *Ann. der Chem.*, 1902, t. **134**, p. 325.
(6) Müller, *Ann. der chem.*, 1894, t. **71**, p. 504.
(7) Conrad, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 735.
(8) Jovitchitcu (*D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 151) a signalé, sans préciser d'aucune manière, que l'isonitrosomalonate d'éthyle prend naissance quand on ajoute du nitrite de sodium à une solution de malonate d'éthyle dans l'acide sulfurique concentré.
(9) Piloty et Nerensheimer, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 515.
(10) Johnson et Nicolet, *J. Am. chem. Soc.*, 1914, t. **36**, p. 345.
(11) Putochin, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. **2214**.
(12) Conrad et Schultze, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 729.

isonitrosé au moyen du zinc et de l'acide formique ce qui les conduisit non pas à l'amino-malonate mais à son *dérivé formylé* $H.CO\text{-}NH\text{-}CH(COOC^2H^5)^2$ lequel fond à 48° et présente beaucoup plus de stabilité que l'éther aminé lui-même.

Le bref exposé que nous venons de faire montre nettement qu'en dépit de tentatives laborieuses, on n'avait jusqu'à présent obtenu l'amino-malonate d'éthyle que sous forme de chlorhydrate (ou de dérivé formylé) et en quantités infimes.

L'éther amino-malonique lui-même était inconnu. Aussi, tous les auteurs qui ont songé à l'utiliser en vue de réaliser certaines synthèses se sont heurtés aux difficultés que présentait son obtention et ils ont dû bientôt abandonner leur travail.

Convaincus qu'une étude systématique de la réduction de l'isonitrosomalonate d'éthyle devait conduire à des résultats satisfaisants, nous avons porté tous nos efforts sur cette réaction.

Pour nous guider dans le choix des agents d'hydrogénation à faire intervenir nous devions tenir compte des considérations suivantes :

1° Une réduction *en milieu alcalin* risquait de provoquer la saponification de l'une ou des deux fonctions éther-sel et ne pouvait fournir, dans les circonstances les plus favorables, que du glycocolle ou du glycocollate d'éthyle.

Il fallait donc *a priori* renoncer à une entreprise de ce genre.

2° La réduction *en milieu acide* (par ex. $Zn + HCl$ en milieu alcoolique ou amalgame de sodium + acide acétique) devait conduire au sel correspondant de l'amino-malonate c'est-à-dire à un corps très soluble daus l'eau dont la séparation du sel métallique formé en même temps (Cl^2Zn ou acétate de sodium par ex.) ne s'annonçait pas comme des plus aisées.

Effectivement nous avons constaté que ni l'emploi de l'amalgame de sodium (introduit peu à peu et neutralisé par addition progressive d'acide acétique dans un appareil permettant une agitation rapide), ni l'emploi du zinc en présence d'une solution alcoolique de gaz chlorhydrique (traitement qui réussit cependant très bien pour transformer les éthers oximido pyruviques en dérivés aminés correspondants) (13) n'étaient applicables en la circonstance.

Cela ne veut pas dire cependant que la réduction en milieu acide ne puisse dans certains cas présenter un réel intérêt. En particulier si on veut arriver non pas à l'aminomalonate d'éthyle lui-même mais à son dérivé formylé, il est tout indiqué de réduire l'isonitrosomalonate par le zinc et l'acide formique comme l'avaient fait Conrad et Schultze (*loc. cit.*). Nous avons vérifié qu'en effet on obtient ainsi avec un rendement d'environ 70 0/0 de la théorie le *formyl amino malonate d'éthyle* sous forme d'une huile incolore bouillant à 173-174° sous 11 mm. laquelle ne tarde pas à abandonner des cristaux fondant à 49° (Conrad et Schultze indiqueut 48°).

3° La réduction en milieu alcalin devant être écartée, la réduction

(13) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1906, t. 35, p. 9??.

en milieu acide ne pouvant être appliquée que dans des cas spéciaux, nous n'avions plus qu'à envisager les résultats que fournirait la réduction *en milieu neutre.*

Une *hydrogénation catalytique* était tentante. Aussi avons-nous repris les expériences de Putochin (*loc. cit.*) en remplaçant le platine trop coûteux par le nickel réduit et en opérant en milieu alcoolique avec une suppression de 0,5 atmosphère d'hydrogène. Après 8 heures d'agitation très énergique à la température ordinaire nous n'avons pas constaté la moindre absorption d'hydrogène.

Devant un échec aussi complet nous avons abandonné cette voie et nous avons essayé de réaliser la réduction désirée au moyen de l'*amalgame de magnésium* (14). Or, lorsqu'on fait tomber sur ce réactif de l'isonitroso malonate d'éthyle, dissous dans environ 5 fois son poids d'oxyde d'éthyle anhydre, il se produit bien un vif dégagement gazeux mais on n'en retrouve pas moins la presque totalité de l'isonitrosomalonate inaltéré. Ce n'est donc pas là une technique utilisable.

Nous sommes alors revenus à la méthode de Piloty et Nerensheimer laquelle consistait en principe à réaliser la réduction de l'isonitrosomalonate d'éthyle sous l'influence d'un grand excès d'*amalgame d'aluminium* décomposé lui-même par la « *quantité nécessaire d'eau* ». Piloty et Nerensheimer n'ayant pas défini exactement ce qu'ils entendaient par « quantité nécessaire » d'eau nous avons présumé qu'il s'agissait de la quantité voulue pour transformer l'aluminium en hydroxyde $Al(OH)^3$. Or, en nous plaçant dans ces conditions et en suivant pour le reste les prescriptions des auteurs en question, nous nous sommes heurtés à l'écueil bien connu de tous les expérimentateurs à savoir la production d'abondantes boues aluminiques gélatineuses qui, par leur nature même, retiennent, « adsorbent » énergiquement la matière organique à tel point que cette dernière ne peut être extraite que par des épuisements répétés avec des dissolvants convenables et que, même lorsqu'on dispose d'appareils perfectionnés (Soxhlets continus par exemple), on n'est jamais sûr de ne pas laisser dans le précipité une notable quantité du produit qu'on voudrait en retirer (15). C'est peut-être là une des raisons pour lesquelles nous ne sommes jamais parvenus à atteindre le rendement de 60 0/0 indiqué par Piloty et Nerensheimer.

Ces inconvénients n'existeraient évidemment pas si au lieu d'avoir affaire à une alumine gélatineuse, colloïdale et par suite péniblement épuisable, on avait affaire à une alumine pulvérulente et par conséquent facilement essorable.

Or, nous avons constaté qu'on peut atteindre un résultat de ce

(14) Cet amalgame avait été préparé comme Bouveault et l'un de nous l'ont indiqué autrefois (Bouveault et Locquin, *Annales de Ch. et Phys.*, 1910, t. 21, p. 410).

(15). Mazourewitch, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t, 37, p. 1033) qui s'est occupé dans ces derniers temps de la réduction des oximes par l'amalgame d'Al, n'a pas échappé aux mêmes difficultés et les moyens qu'il utilise pour extraire les amines des boues aluminiques ne sont pas des plus simples.

geure en se plaçant dans des conditions que nous avons déterminées par une série d'essais systématiquement conduits.

Ces expériences nous ont montré que parmi les différents facteurs capables d'influencer la réaction trois d'entre eux jouent un rôle prépondérant à savoir : l'état ou aspect de l'aluminium employé, la proportion d'amalgame mis en œuvre, enfin et surtout la quantité d'eau introduite pour décomposer cet amalgame.

Dans le cas qui nous occupe et qui fera l'objet d'un mémoire spécial qu'on trouvera plus loin, les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un *léger excès* d'aluminium (5/3 d'at. gr. par molec. gr. d'éther isonitrosé au lieu des 4/3 théoriquement suffisants) employé sous forme de lamelles découpées dans des feuilles de 3/10 de millimètre d'épaisseur. On amalgame ces lamelles par voie humide, les recouvre de l'isonitrosomalonate en solution éthérée et en agitant constamment on fait tomber peu à peu sur le tout, de manière à maintenir l'ébullition du dissolvant, une quantité d'eau qui est *égale à 6 fois le poids du métal mis en œuvre* c'est-à-dire une quantité trois fois plus forte que celle qui correspondrait à la formation de l'hydroxyde $Al(OH)^3$.

L'alumine prend alors un aspect pulvérulent qui la rend facilement essorable et il suffit de la laver trois fois avec de l'oxyde d'éthyle bouillant pour extraire tout l'aminomalonate formé.

L'obtention de l'alumine à l'état pulvérulent présente, on le conçoit, un avantage considérable dans les manipulations de ce genre. Il est évident que nos observations revêtent un caractère d'ordre assez général et qu'elles pourraient, le cas échéant, être utilisées fructueusement dans beaucoup d'opérations analogues.

Nous avons été étonnés de ne trouver dans la littérature chimique aucune indication dans cet ordre d'idées. Mentionnons cependant que, postérieurement à nos premières publications (16), Thiessen et Thater (17), dans l'étude qu'ils ont faite de l'orthohydrate d'aluminium, signalent qu'à partir de l'éthylate d'aluminium ils ont obtenu deux sortes d'alumine : l'une, gélatineuse, prend naissance dans l'action de l'eau sur la solution alcoolique d'éthylate; la seconde, pulvérulente, se forme quand on reçoit dans de l'eau les vapeurs d'éthylate entraînées par un courant d'azote.

Quoiqu'il en soit, nous disposons ainsi d'un moyen pratique de réduction de l'isonitrosomalonate d'éthyle et nous avons en outre constaté que, contrairement à ce qu'avaient fait nos devanciers, l'animo-malonate d'éthyle qui prend naissance peut parfaitement être isolé *à l'état libre*.

Il suffit, en effet, de rassembler les solutions éthérées provenant de l'épuisement des boues aluminiques, d'en chasser le dissolvant après les avoir filtrées et de distiller directement le résidu dans le vide. La fraction qui passe de 116 à 118° sous 12 mm. ou de 122 à 123 sous 16 mm. est constituée par de l'aminomalonate d'éthyle pur formé avec un rendement de 65 0/0 de la théorie.

Cet amino-éther est assez altérable aussi peut-il parfois être

(16) LOCQUIN et CERCHEZ, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1360.
(17) THIESSEN et THATER (*Zeit. Anorg. ch.* 1929, t. **181**, p. 417).

avantageux de l'isoler à l'état d'*oxalate* : NH^2-CH=$(COOC^2H5)^2$ + $(COOH)^2$. Ce sel, qui n'avait pas encore été décrit, cristallise en effet très facilement. Il est insoluble dans l'éther anhydre, fond à 138° et présente sur le chlorydrate l'avantage de pouvoir être conservé indéfiniment sans précautions spéciales.

On peut aisément en regénérer l'aminomalonate en le décomposant par une solution concentrée de carbonate de potassium.

En possession de l'éther aminomalonique dont la préparation représentait la première étape de notre travail nous avons alors envisagé les réactions et transformations auxquelles ce corps pouvait se prêter.

On trouvera dans des mémoires ultérieures les réponses que nous apportons à ces différentes questions.

(Laboratoire de chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon).

N° 98. — Sur la préparation de l'isonitrosomalonate d'éthyle par M. V. CERCHEZ.

(10.7.1930.)

Ainsi que nous l'avons rappelé dans le mémoire précédent, l'isonitrosomalonate d'éthyle NOH=C=$(COOC^2H^5)^2$ peut être obtenu avec un rendement d'environ 90 0/0 soit par action d'un lent courant d'anhydride azoteux sur une solution alcoolique de malonate d'éthyle sodé (Procédé Conrad et Bischoff modifié par Ratz), soit par action d'un courant de nitrite de méthyle sec sur la même solution (Procédé Bouveault et Wahl).

Cette dernière manière d'opérer est irréprochable au point de vue du rendement et de la pureté du corps obtenu aussi est-ce à elle que nous nous étions tout d'abord adressés pour nous procurer la matière première nécessaire à nos recherches.

Elle présente cependant des difficultés d'ordre pratique et économique qui ne sont pas négligeables lorsqu'il s'agit de préparer des quantités relativement importantes de matière.

En effet, il faut disposer d'une installation fournissant le nitrite de méthyle d'une façon régulière et continue. Il faut en outre — comme dans le cas du procédé Conrad-Bischoff-Ratz d'ailleurs — transformer préalablement le malonate d'éthyle en dérivé sodé par l'intermédiaire d'une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu et si l'on veut régénérer cet alcool on ne peut, sans de multiples traitements, le purifier suffisamment pour pouvoir l'utiliser à nouveau dans une autre opération. On se trouve ainsi dans l'obligation de faire appel chaque fois à de l'alcool absolu n'ayant pas encore servi, ce qui est assez onéreux.

En dehors de toutes ces considérations, la méthode demande une surveillance continuelle sans laquelle les rendements diminuent sensiblement.

Nous avons ainsi été amenés à chercher à préparer l'isonitrosomalonate d'éthyle par *action de l'acide nitreux sur l'éther malonique lui-même.*

Curtiss (1) avait déjà traité l'éther malonique par l'anhydride azoteux provenant de l'action de l'acide nitrique sur l'anhydride arsénieux. Il avait obtenu ainsi le dihydroxymalonate d'éthyle : $(OH)^2=C=(COOC^2H^5)^2$ et avait signalé que, dans certaines conditions, il se forme aussi, comme produit secondaire, de l'isonitrosomalonate d'éthyle qu'il isola à l'état de dérivé potassique.

Plus tard, Curtiss et Kostalek (2) constatèrent que, parallèlement à la réaction normale qui conduit au dihydroxymalonate, il y a formation d'autres composés contenant de l'azote attaché au carbone méthylénique et que certains de ces composés possèdent des propriétés acides. Ces auteurs crurent tout d'abord avoir séparé l'isonitrosomalonate, mais à la suite d'une étude plus approfondie ils s'aperçurent qu'ils avaient affaire au nitro-malonate et an dinitro-acétate d'éthyle.

Nous nous sommes pourtant demandés si en traitant le malonate d'éthyle par l'acide nitreux *naissant*, c'est-à-dire se formant dans le milieu réactionnel lui-même, les résultats ne seraient pas différents.

C'est dans cet esprit que nous avons fait agir le nitrite de sodium sur une *solution acétique* de malonate d'éthyle, et en fixant notre choix sur ce dissolvant nous voulions atteindre un double but : en premier lieu une obtention facile de l'agent nitrosant et en second ieu un milieu aussi homogène que possible.

Dans nos premières expériences l'éther malonique était dissous dans de l'acide acétique, on refroidissait — à 10° et on ajoutait, par petites portions, une solution aqueuse concentrée de nitrite de sodium.

Cette manière de faire nous a fourni l'éther isonitrosomalonique avec un rendement de 50 0/0 seulement.

Nous avons alors opéré *à température ordinaire en utilisant un excès d'acide nitreux* (2 Mol. NO^2H pour 1 Mol d'éther malonique); le rendement fut cette fois de 63 0/0.

Finalement nous avons atteint un rendement de 90 0/0 en utilisant trois molécules d'acide nitreux pour une molécule d'éther malonique. Voici le mode opératoire que nous avons définitivement adopté : On dissout d'une part 160 gr. (1 M.) d'éther malonique dans 180 gr. (3 M.) d'acide acétique cristallisable et d'autre part 190 gr. (un peu moins de 3 M.) de nitrite de sodium dans le moins d'eau possible. Ensuite on ajoute, par petites portions, la solution de nitrite dans la solution acétique d'éther malonique. Cette addition doit se faire très lentement, surtout au début de la réaction et il est bon de n'introduire une nouvelle portion que lorsque le dégagement gazeux s'est calmé. L'opération doit durer approximativement une journée.

Quand la réaction est terminée, le contenu du ballon se sépare en deux couches. On introduit le tout dans un décanteur et on laisse reposer pendant plusieurs heures de façon à avoir une décantation aussi complète que possible. La couche aqueuse inférieure peut alors être jetée, sans qu'il soit nécessaire de

(1) CURTISS, *Ann. Chem. J.*, 1905, t. 33, p. 603; *id.*, 1906, t. 35, p. 477.
(2) CURTISS et KOSTALEK, *J. Ann. Chem. Soc.*, 1911, t. 33, p. 962.

l'épuiser par agitation avec un dissolvant quelconque; elle ne contient en effet que des traces du produit intéressant et l'acide acétique qu'on enlèverait, par épuisement à l'oxyde d'éthyle par exemple, causerait par la suite plus d'ennuis que de profit.

Quant à la couche supérieure, on la dilue dans environ deux fois son volume d'oxyde d'éthyle et on neutralise cette solution éthérée avec une solution de bicarbonate de sodium *très diluée* afin d'éviter la dissolution d'une certaine quantité d'isonitrosomalonate qui se trouverait ainsi perdue. On lave ensuite à deux ou trois reprises avec un peu d'eau, chasse le dissolvant et distille le résidu dans le vide. —Ainsi qu'on l'a déjà mentionné l'isonitrosomalonate d'éthyle bout à 172° sous 12 mm. Le rendement varie entre 80 et 90 0/0 de la théorie.

Réfraction moléculaire :

$N_D^{18} = 1.4544$ $D_4^{18} = 1.182$

R. M. observée 43.34. —Calculée 43.18 en prenant pour valeur de la réfraction atomique de l'azote celle de l'azote des cétoximes aliphatiques.

L'éther malonique qui n'a pas été transformé étant récupéré lors de la distillation, la réaction de l'acide nitreux sur le malonate d'éthyle, dans les conditions expérimentales ci-dessus, peut être considérée comme totale et représentable par l'équation :



$$CH^2 = (COOC^2H^5)^2 + NOOH \longrightarrow H^2O + NOH = C(COOC^2H^5)^2$$

Dans la préparattion ci-dessus l'acide chlorhydrique peut être substitué à l'acide acétique, mais comme l'éther malonique n'est miscible ni à l'acide chlorhydrique ni à la solution concentrée de nitrite de sodium, il faut remédier à cet inconvénient par une agitation énergique, pour homogénéiser autant que possible le mélange et malgré cette précaution le rendement est un peu plus faible (60 0/0) que celui qu'on atteint en utilisant l'acide acétique.

Il nous a paru également intéressant de réaliser la nitrosation de l'éther malonique à l'aide du sulfate acide de nitrosyle. Nous avons été encouragés à expérimenter dans cette direction par les excellents résultats que fournit ce réactif dans la série acétylacétique (3). Pourtant le rendement (40 0/0) est encore inférieur à celui que donne l'emploi de l'acide chlorhydrique qui offre en outre l'avantage d'être plus économique. C'est la technique utilisant l'acide acétique qui semble être la plus pratique; elle ne nécessite aucune surveillance, ne met en jeu que des matières premières facilement accessibles et donne les meilleurs rendements. Aussi est-ce de préférence à elle que nous nous sommes constamment adressés par la suite.

De cette série d'essais on peut donc retenir que l'éther isonitrosomalonique peut être préparé, avec de très bons rendements, *en partant directement de l'éther malonique lui-même*, sans qu'il soit nécessaire de passer par l'intermédiaire du dérivé sodé, contrairement à ce qu'on avait fait jusqu'alors.

(3) Bouveault et Locquin, *C. R.*, 1902, t. 135, p. 179, et *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 1054 et suiv.

N° 99. — Préparation de l'amino-malonate d'éthyle; par M. V. CERCHEZ.

(10.7.1930.)

Pour les raisons exposées dans un des mémoires précédents nous avons été amenés à préparer l'amino-malonate d'éthyle NH^2-$CH=(COOC^2H^5)^2$ par réduction de l'isonitrosomalonate d'éthyle $NOH=C=(COOC^2H^5)^2$ au moyen de l'amalgame d'aluminium, procédé déjà employé dans le même but par Piloty et Nerensheimer (*loc. cit.*) qui opéraient de la manière suivante :

50 gr. d'éther isonitrosomalonique brut, préalablement débarrassé de l'alcool et de l'eau par chauffage à 120° dans le vide, sont dissous dans 300 cm. d'éther *absolu* et traités par de l'amalgame d'aluminium fraîchement préparé à partir de 40 gr. d'aluminium. En refroidissant et en agitant on introduit alors goutte à goutte la « quantité nécessaire d'eau », addition qui dure environ 4 heures, puis on filtre l'alumine formée et on l'épuise avec de l'oxyde d'éthyle bouillant. Des filtrats, préalablement débarrassés de l'humidité qu'ils contiennent, on précipite l'amino-éther à l'état de chlorhydrate par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec.

On recueillerait ainsi 33 gr. de chlorhydrate d'amino-malonate d'éthyle (PF = 162°) ce qui représente un rendement de 60 0/0 de la théorie.

Aucune indication n'ayant été donnée par les auteurs en question sur la manière dont avait été préparé leur amalgame d'aluminium, nous avons d'abord déterminé quel était l'état ou l'aspect de l'aluminium qui se prêtait le mieux à l'opération envisagée. Après avoir essayé successivement la poudre, les copeaux ou le ruban d'aluminium nous avons — ainsi que l'avait déjà fait M. Wahl (1) dans des circonstances analogues — arrêté notre choix sur des lamelles rectangulaires de 6 à 8 mm. de largeur et de 20 à 25 mm. de longueur découpées dans des feuilles d'aluminium bien propres et fraîchement laminées de 3/10 de millimètre d'épaisseur. Cette dernière dimension a une importance capitale, car une différence de 1/10 de millimètre en plus ou en moins dans l'épaisseur rend les réactions ultérieures incomplètes ou trop vives.

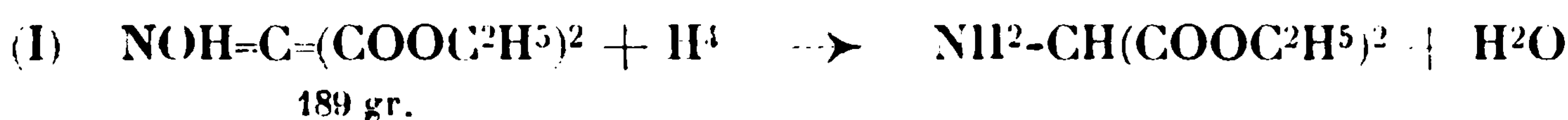
Nous amalgamons ces lamelles par voie humide comme l'a également indiqué M. Wahl, c'est-à-dire qu'après avoir introduit la quantité voulue de métal dans un ballon à large col on recouvre le tout d'eau et on ajoute quelques gouttes de bichlorure de mercure à 4 0/0. Bientôt le liquide devient trouble; on décante et lave plusieurs fois le résidu métallique avec de l'eau pure. Lorsque l'amalgamation a été suffisamment poussée il se produit alors un abondant dégagement gazeux à la surface des lamelles. On égoutte soigneusement la masse métallique, la lave rapidement une fois

(1) A. Wahl, *Thèse de Doctorat*, Nancy, 1901; Bouveault et Wahl, *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. 25, p. 913; Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 1178.

avec de l'alcool absolu et on l'introduit dans le récipient où seront réalisées les opérations ultérieures.

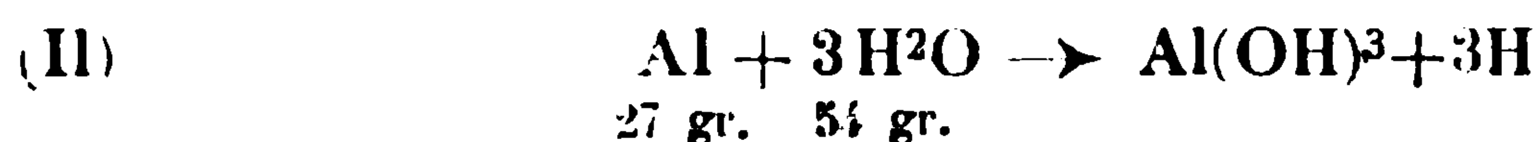
Ayant effectué, en nous conformant aux indications de Piloty et Nerensheimer, plusieurs essais de réduction portant chacun sur 25 gr. d'isonitrosomalonate d'éthyle que nous traitions par 20 gr. d'aluminium amalgamé comme il vient d'être dit et sur lequel nous faisions tomber 40 gr. d'eau, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour former l'hydroxyde $Al(OH)^3$, nous n'avons jamais pu obtenir un rendement supérieur à 15 0/0 de la théorie en produit de réduction (2) au lieu des 60 0/0 mentionnés par les auteurs sus visés.

Or, si l'on se reporte aux équations *théoriques* de la réduction projetée :



$$(I) \quad \underset{189 \text{ gr.}}{NOH{=}C{=}(COOC^2H^5)^2} + H^4 \longrightarrow NH^2\text{-}CH(COOC^2H^5)^2 + H^2O$$

et



$$(II) \quad \underset{27 \text{ gr.}}{Al} + \underset{54 \text{ gr.}}{3H^2O} \longrightarrow Al(OH)^3 + 3H$$

on voit qu'il faut 4/3 d'atome gr. d'Al. (soit 36 gr.) pour réduire une mol. gr. (soit 189 gr.) d'éther isonitrosé et que d'autre part 1 at. gr. de métal (soit 27 gr.) est transformé en hydroxyde $Al(OH)^3$ sous l'action de 2 fois son poids d'eau exactement.

La masse de métal *théoriquement suffisante* est donc beaucoup plus faible que celle qu'avaient employée Piloty et Nerensheimer (40 gr. d'Al pour 50 gr. d'éther isonitrosé).

Il nous est venu à l'esprit que la quantité de corps réduit qu'on désirait obtenir augmenterait peut-être si l'on diminuait la proportion d'aluminium mis en jeu de façon à se rapprocher des conditions théoriques.

Les résultats de nos expériences dans ce sens sont consignés dans le tableau suivant :

Ether isonitrosomalonique mis en œuvre en gr.	Al utilisé en gr.	Rendement en aminomalonate par rapport à la théorie 0/0
25	20	14
—	15	23
—	10	28
—	5	45
—	4	40
—	6	48

(2) On verra plus loin que l'appréciation du rendement atteint dans chaque essai est grandement facilitée en ayant recours à la formation de l'*oxalate* de l'éther amino-malonique.

On voit ainsi que le meilleur rendement est atteint lorsqu'on emploie 6 gr. de métal, valeur qui se rapproche sensiblement de la quantité théoriquement suffisante (4gr,7) et qui est plus de trois fois inférieure à celle de 20 gr. indiquée par Piloty et Nerensheimer.

Quelle est la cause de cette augmentation du rendement quand la quantité d'aluminium mis en œuvre diminue? L'excès de métal exerce-t-il une action destructive sur le corps réduit ou bien le résultat est-il meilleur tout simplement parce qu'on a une moins grande quantité de boues aluminiques à épuiser? Nous ne saurions apporter une réponse précise à cette question. En tout cas, par la suite, nous avons adopté la proportion de 6 gr. d'aluminium pour 25 gr. d'éther isonitrosé à réduire.

Mais si, par le fait d'employer une masse de métal qui se rapproche de la quantité théoriquement suffisante, on réalise une notable amélioration du rendement, il ne s'ensuit pas, contrairement à ce que laissaient présumer Piloty et Nerensheimer, qu'il faille décomposer l'amalgame par la quantité d'eau correspondant strictement à celle qu'indique l'équation II ci-dessus.

Effectivement quand on se contente d'ajouter un poids d'eau égal au double du poids de l'aluminium mis en jeu on obtient l'alumine sous la forme bien connue d'une masse gélatinense très difficilement épuisable.

Or, ayant remarqué que l'alumine devient plus facilement essorable quand on introduit une proportion d'eau plus grande que celle qui correspond à deux fois le poids de l'aluminium employé, nous avons, par tâtonnements, cherché quelle était la proportion optima d'eau à faire intervenir et nous sommes ainsi arrivés à cette conclusion que *la quantité d'eau à ajouter doit être égale à 6 fois le poids de l'aluminium* mis en jeu. Dans ces conditions l'alumine se présente sous une forme pulvérulente et devient essorable avec une extrême facilité à tel point que trois épuisements à l'oxyde d'éthyle bouillant suffisent pour extraire tout l'amino-malonate formé avec un rendement de 65 0/0 de la théorie.

En ce qui concerne *la température* la plus favorable à la réduction nous avons observé qu'il était absolument inutile de refroidir : la température d'ébullition de l'oxyde d'éthyle est celle qui paraît convenir le mieux.

Enfin il était intéressant de se rendre compte si cette alumine pulvérulente ne se formerait pas plus facilement encore dans un *solvant autre* que l'oxyde d'éthyle. Nous avons expérimenté l'oxyde de méthyle et d'isoamyle, l'anisol et quelques autres solvants sans constater d'amélioration.

Bref, en tenant compte des diverses observations ci-dessus mentionnées, voici la technique que nous avons finalement adoptée

Dans un flacon à trois tubulures muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à robinet on introduit 25 gr. d'isonitrosomalonate d'éthyle (3) et 200cmc d'éther *ordinaire*.

(3) Pour les opérations de ce genre, il n'est nullement nécessaire de partir d'un isonitrosomalonate préalablement distillé. On peut, comme d'ailleurs l'avaient déjà fait Piloty et Nerensheimer, employer le

On amalgame d'autre part, comme nous l'avons rappelé ci-dessus, 6 gr. de lamelles d'aluminium découpées dans des feuilles de 3/10 de millimètre d'épaisseur, on introduit cet amalgame dans le flaçon qui contient la solution éthérée d'isonitrosomalonate et l'on met aussitôt l'agitateur mécanique en mouvement. La réaction ne tarde pas à se déclarer et l'oxyde d'éthyle entre en ébullition; lorsque cette dernière devient moins vive on commence à introduire l'eau (36 gr.) en la laissant tomber goutte à goutte à l'aide de l'ampoule à robinet et en s'arrangeant de manière à maintenir l'éther en légère ébullition. Tout le succès de l'opération dépend de la façon dont on effectue cette introduction d'eau. Une addition trop forte au début arrête nettement la décomposition de l'amalgame, car l'aluminium est en quelque sorte « noyé ». Il ne faut pas non plus opérer trop lentement car, la réaction n'étant plus assez vive, une partie du métal reste inaltérée.

La durée optima est de 4 à 5 heures pour les quantités que nous avons adoptées, temps au bout duquel tout le métal est transformé en alumine qui se rassemble au fond du récipient sous forme d'un précipité pulvérulent grisâtre. Lorsqu'une couche de liquide bien clair surnage ce précipité la réaction est terminée. Le contenu du flacon, introduit dans un ballon à fond rond surmonté d'un long tube, est alors maintenu pendant quelques instants au bain-marie à la température d'ébullition du dissolvant. On essore rapidement, reprend le résidu d'alumine par une nouvelle quantité d'oxyde d'éthyle qu'on porte à ébullition comme précédemment, essore à nouveau et recommence ce traitement encore une fois. On réunit enfin les extraits éthérés et s'il y a lieu les filtre sur du papier plissé pour éliminer toute trace d'alumine.

De cette solution éthérée on peut alors, soit précipiter l'amino-malonate sous forme de chlorhydrate comme l'avaient fait nos devanciers soit — ce qui est préférable — sous forme d'*oxalate* comme nous l'exposerons ci-dessous. Mais, si l'on se propose d'utiliser l'amino-malonate peu de temps après l'avoir préparé, il n'est nullement nécessaire pour l'isoler de passer par l'intermédiaire des sels de ce genre. Nous avons en effet reconnu qu'il suffisait de *chasser le dissolvant et de distiller directement le résidu dans le vide pour avoir l'amino-malonate d'éthyle lui-même* ce qui n'avait encore jamais été réalisé.

La fraction passant de 116 à 118° sous 12mm. ou de 122 à 123 sous 16 mm. est constituée par cet amino-éther pratiquement pur. Le rendement, nous l'avons déjà dit, atteint 65 0/0 de la théorie; il est un peu moins bon quand on opère sur des quantités plus grandes de matière première.

L'aminomalonate d'éthyle se présente sous l'aspect d'un liquide

produit *brut*, tel qu'on l'obtient après action de l'acide nitreux sur le malonate d'éthyle en se contentant d'évaporer le solvant et de chauffer le résidu quelques instants à 120-130° dans le vide pour éliminer l'eau, l'acide acétique et le malonate d'éthyle inaltéré qui constituent les seuls impuretés dont l'isonitroso malonate soit souillé.

légèrement visqueux, un peu plus dense que l'eau, à peu près incolore et d'odeur basique. Il est facilement soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool et l'éther, mais ne se dissout pas dans la ligroïne.

A l'état *brut*, c'est-à-dire après simple évaporation du dissolvant ou il a pris naissance, il s'altère assez rapidement ; par contre quand il a été distillé, il est moins altérable à condition de le conserver dans des flacons bien bouchés sinon il absorbe rapidement le gaz carbonique de l'air en donnant une combinaison carbonatée cristallisée qui d'ailleurs se détruit sous l'action de la chaleur.

Si pour une raison quelconque on ne destine pas l'éther amino-malonique à une utilisation prochaine, il est préférable d'isoler cet éther à l'état *d'oxalate*, sel qui à tous égards est bien plus avantageux que le chlorhydrate.

L'obtention de cet oxalate est des plus faciles : il suffit en effet d'ajouter une solution saturée d'acide oxalique dans l'oxyde d'éthyle ou dans l'acétone à l'extrait éthéré provenant de l'épuisement des boues aluminiques et débarrassé s'il y a lieu de l'eau, dont il peut être souillé. L'oxalate désiré se dépose immédiatement sous forme d'un volumineux précipité blanc, très facilement essorable et qui, après recristallisation dans un mélange d'alcool et de pétrole, est constitué par de fines aiguilles fondant à 138°. Ce composé n'a pas encore été décrit; il est soluble à froid dans l'eau, à chaud dans l'alcool mais ne se dissout pas dans l'éther anhydre et encore moins dans la ligroïne 60-80°. La composition, ainsi qu'en témoigne l'analyse ci-dessous, correspond à la formule : $NH^2-CH=(COOC^2H^5)^2+(COOH)^2$.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 40,81 ; H 0/0, 5,86 ; N 0/0, 5,55. — Calculé pour $C^9H^{15}O^8N$: C 0/0, 40,75 ; H 0/0, 5,66 ; N 0/0, 5,28.

Contrairement au chlorhydrate qui est hygroscopique et difficilement purifiable cet oxalate est très stable. D'autre part, sa production facile permet de décéler l'amino-malonate même quand ce dernier est à l'état de traces, car le précipité est très volumineux. Aussi, est-ce à sa formation que nous nous sommes constamment adressé pour suivre les résultats que nous obtenions dans les différents essais de réduction auxquels nous avons fait allusion dans ce qui précède : une précipitation suivie d'une pesée nous permettait en effet d'être fixés d'une façon aussi rapide que précise et c'est en somme aux propriétés de cet oxalate que nous sommes redevable d'avoir pu mettre au point la technique de la préparation de l'amino-malonate d'éthyle.

Quant à la libération de ce dernier éther de son oxalate elle ne présente elle-même aucune difficulté : il suffit de dissoudre le sel dans le moins possible d'eau et d'ajouter à cette solution un large excès de carbonate de potassium solide en évitant l'échauffement de la masse. On voit immédiatement se former au-dessus du liquide aqueux une couche huileuse qu'on extrait par agitation à l'oxyde d'éthyle. En chassant le dissolvant et distillant le résidu dans le

vide on obtient alors l'amino-malonate d'éthyle pur. C'est à partir d'un échantillon ainsi régénéré que nous avons obtenu les chiffres ci-dessous :

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 48,06; H 0/0, 7,69; N 0/0, 7,74. — Calculé pour $C^7H^{13}O^4N$: C 0/0, 48,0; H 0/0, 7,4; N 0/0, 8,0.

Réfraction moléculaire. — $D_4^{16} = 1{,}100$; $N_D^{16} = 1{,}4353$.

R. M. observée 41.55; calculée 41.31 en adoptant comme valeur de la réfraction atomique de l'azote celle indiquée dans les tables pour une amine primaire aliphatique.

De ce que nous venons d'exposer, on peut conclure qu'on dispose maintenant d'un mode opératoire relativement simple et suffisamment rapide pour préparer des quantités notables d'éther amino-malonique par réduction de l'isonitrosomalonate d'éthyle au moyen de l'amalgame d'aluminium et que l'on peut, soit isoler cet éther aminé à l'état libre, soit le conserver sous forme d'oxalate.

N° 100. — Sur quelques dérivés immédiats de l'amino-malonate d'éthyle, par M. V. CERCHEZ.

(10.7.1930.)

Nous venons de voir que l'amino-malonate d'éthyle donne facilement un oxalate cristallisé. Le groupement aminé qui figure dans sa molécule le rend également apte à entrer en réaction avec le cyanate de potassium, l'isocyanate de phényle et le chloro-carbonate d'éthyle, réactifs avec lesquels il fournit des dérivés bien cristallisés dont nous donnerons la description ci-dessous. — Chacun de ces dérivés avait déjà été préparé, par différents auteurs, à partir du chlorhydrate de l'éther amino-malonique. Nous les avons, de notre côté, reproduits directement à partir de ce dernier éther lui-même.

Urée : $NH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH{=}(COOC^2H^5)^2$. On l'obtient en ajoutant peu à peu du cyanate de potassium pulvérisé à de l'éther amino-malonique préalablement dissous dans de l'acide acétique (1) dilué approximativement de son volume d'eau. Quand la réaction est terminée on abandonne le tout pendant quelques heures à la température de la chambre, puis on neutralise le tout par addition de carbonate de potassium solide ce qui provoque la séparation de l'urée sous la forme de petits cristaux grenus qui, après cristallisation dans l'alcool absolu, fondent à 169° et qui sont pratiquement insolubles dans l'éther et dans le benzène.

En dépit de cristallations répétées nous n'avons pu élever le point

(1) Rappelons ici que l'emploi de l'acide acétique comme dissolvant a déjà été préconisé dans des cas analogues par BAILEY et READ, *J. Ann. chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 1885.

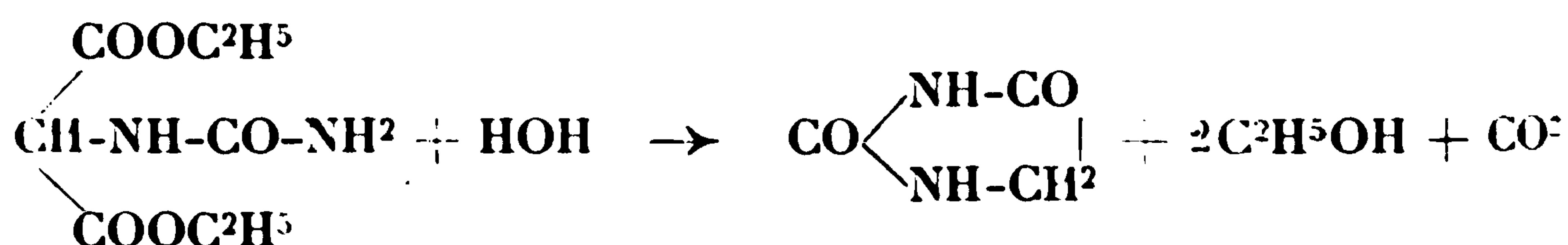
de fusion à 173° qui est celui qu'ont assigné Johnson et Nicolet au même composé.

Le rendement varie entre 50 et 70 0/0 de la théorie suivant la pureté du cyanate utilisé.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 44,29; H 0/0, 6,48; N 0/0; 13,16. — Calculé pour $C^8H^{14}O^5N^2$: C 0/0, 44,0; H 0/0, 6,4; N 0/0 12,8.

On sait qu'Harries et Weiss (*D. ch. G.*, t. **33**, p. 3418, 1900) ont préconisé, comme moyen de préparer l'hydantoïne, de chauffer pendant quelques heures l'urée de l'éther amino-acétique NH^2-CO-NH-CH^2-$COOC^2H^5$ avec de l'acide chlorhydrique à 25 0/0.

Nous avons constaté qu'en appliquant ce même traitement à l'urée de l'amino-malonate d'éthyle on arrive au même résultat conformément à l'équation :



La transformation s'effectue en chauffant 4 gr. de l'urée ci-dessus dans 400 gr. d'acide chlorhydrique à 25 0/0 ($d = 1.035$ environ). Après quelques heures d'ébullition à reflux on évapore à petit volume au bain-marie puis à sec dans le vide et fait cristalliser le résidu dans l'alcool absolu où il ne se dissout qu'à chaud. Par refroidissement se dépose l'*hydantoïne pure*, fondant à 119° et formée avec un rendement de 90 0/0 de la théorie. Ce mode opératoire est particulièrement avantageux en ce sens que l'amino-malonate d'éthyle est beaucoup plus stable et plus facilement accessible que l'amino-acétate.

Phénylurée : C^6H^5-CH-CO-NH-CH=$(COOC^2H^5)^2$.

Ce corps a déjà été décrit comme fondant à 112-114° par Elisabeth Stuart Gatewood (2). Nous l'avons préparé sans difficulté en ajoutant peu à peu, à une solution d'amino-malonate dans l'éther anhydre, la quantité calculée d'isocyanate de phényle mélangé également à de l'éther anhydre. Après épuisement à l'éther du produit brut préalablement traité par l'eau, l'évaporation du dissolvant fournit un dépôt solide qui, par cristallisation dans un mélange d'alcool et de pétrole 60°-80°, laisse déposer de fines aiguilles feutrées fondant à 117°. Elles sont solubles dans l'éther ainsi que dans l'alcool et le benzène, mais insolubles dans l'eau et dans le pétrole.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 57,21 ; H 0/0, 6,17; N 0/0, 9,28. — Calculé pour $C^{14}H^{18}O^5N^2$; C 0/0, 57,1; H 0/0, 6,1 ; N 0/0, 9,5.

(2) ELISABETH STUART GATEWOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2175.

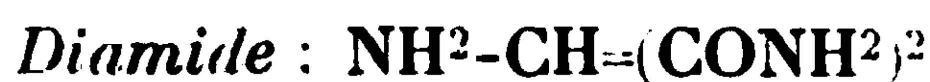


Carbéthoxyl-aminomalonate d'éthyle : $CH(COOC^2H^5)_2$–NH–$COOC^2H^5$

Johnson et Nicolet le décrivent comme fondant à 63°. Nous l'avons aisément reproduit en faisant réagir sur l'aminomalonate d'éthyle l'éther chlorocarbonique en léger excès, en présence de bi-carbonate de sodium.

Le dépôt solide qu'on obtient ainsi est épuisé à l'alcool absolu bouillant. Par addition d'une grande quantité d'eau on provoque ensuite la précipitation du carbéthoxyl-aminomalonate d'éthyle sous la forme de fines aiguilles qui fondent à 61°-62°. Elles sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther, mais peu solubles dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 48,78; H 0/0, 6,87; N, 5,79. — Calculé pour $C^{10}H^{17}O^6N$: C 0/0, 48,6; H, 6,9; N, 5,6.



Diamide : NH^2-CH=$(CONH^2)^2$

Obtenu en traitant l'éther aminomalonique par une solution aqueuse saturé à 0° de gaz ammoniac dans laquelle cet éther se dissout avec une légère élévation de température. Peu de temps après, l'amide commence à précipiter en petits flocons et après quelques heures on observe la formation d'un abondant dépôt blanc. Par cristallisation dans l'alcool dilué on obtient l'aminodiamide sous forme de petits cristaux sablonneux qui fondent à 197°, sont facilement solubles dans l'eau chaude, assez difficilement dans l'eau froide, très peu soluble dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Piloty et Nerensheimer *(loc. cit.)* indiquent 192° comme point de fusion.

Le rendement est de 90 0/0 de la théorie.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 30,90; H 0/0, 6,21; N=35,64. — Calculé pour $C^3H^7O^2N^3$: C 0/0, 30,8 0/0; H 0/0, 6,0; — N=35,9.

Parallèlement aux recherches entreprises pour préparer l'éther aminomalonique nous avons essayé, en raison de leur similitude, d'arriver de la même façon aux éther amino-cyanacétique et aminoacétylacétique. Bien que les résultats obtenus dans ces directions soient encore incomplets, nous avons d'ores et déjà constaté que si la réduction par l'amalgame d'aluminium transforme effectivement l'éther isonitrosocyanacétique en éther aminocyanacétique — avec d'assez mauvais rendements d'ailleurs — ce même mode opératoire ne permet pas d'obtenir l'éther aminoacétyl-acétique qui semble ainsi être le moins stable de ces trois éthers.

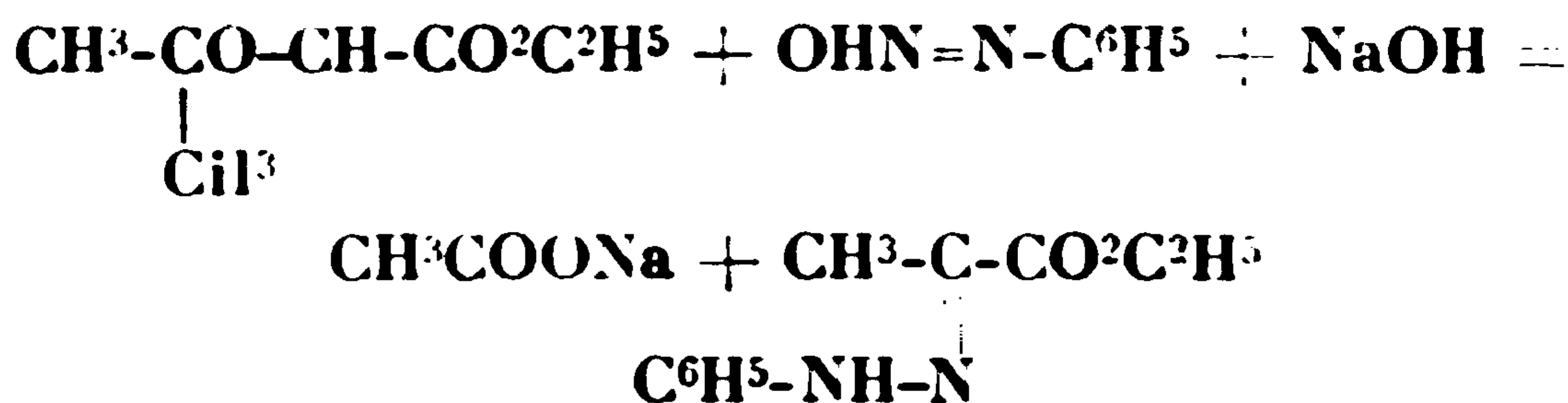
(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 101. — Recherches sur le mécanisme de la production d'hydrazones à partir des diazoïques et des dérivés alcoylés des éthers : acétylacétiques, maloniques et cyanacétiques par G. FAVREL.

(2.9.1930)

Dans un travail antérieur, Japp et Klingemann (1) ont montré qu'en faisant réagir, en solution alcaline, les diazoïques sur le méthyl acétylacétate d'éthyle on obtenait les hydrazones du pyruvate d'éthyle, et que dans les mêmes conditions, l'éthyl acétylacétate d'éthyle donnait naissance aux hydrazones de l'acide butane dione 2.3 oïque ou de l'éther correspondant.

Ces auteurs représentent ces réactions comme se produisant en une seule phase et, en ce qui concerne le diazobenzène et le méthylacétylacétate d'éthyle, par l'équation ci-dessous :



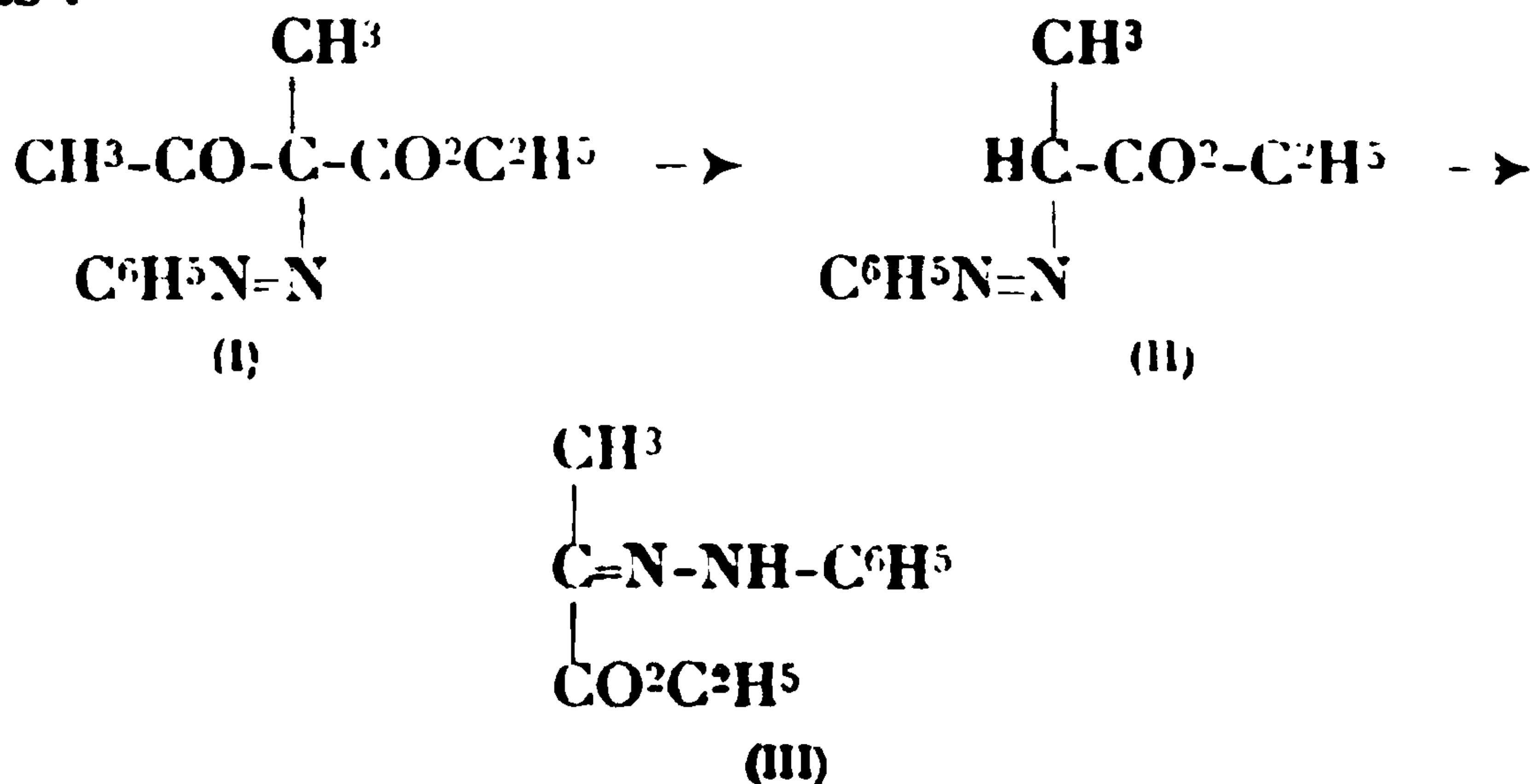
Il semble cependant qu'elle pourrait, théoriquement au moins, être représentée comme se passant en trois phases; les deux dernières pouvant être considérées comme n'en formant qu'une.

Dans la première, il y aurait formation d'un azoïque mixte et d'eau.

Dans la 2ᵉ l'azoïque mixte serait décomposé par la soude et il y aurait production d'acétate de sodium et d'un azoïque mixte nouveau.

Dans la 3ᵉ phase enfin ce dernier azoïque mixte subirait une transposition moléculaire et donnerait ainsi naissance à une hydrazone isomère avec lui.

On pourrait alors représenter cette réaction par les schémas suivants :



Francis JAPP et KLINGEMANN *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 2942.

Mais pour que ce mode de représentation de la réaction des hydrates diazoïques sur les éthers acétylacétiques alcoylés soit admissible, il faut tout au moins pouvoir isoler l'azoïque mixte produit dans la première phase.

C'est ce que j'ai tenté en opérant non, comme l'ont fait Iapp et Klingemann, en solution alcaline (ce qui a l'inconvénient de donner souvent des produits de décomposition des corps formés, comme des dérivés formazyliques), mais en solution faiblement acétique.

Après avoir diazoté, en solution chlorhydrique, 1/10 de molécule de métanitraniline, j'ai ajouté un excès d'acétate de sodium dissous qui a eu pour effet de donner naissance à une solution acétique de l'hydrate diazoïque de la métanitraniline. En ajoutant ensuite, peu à peu, à cette solution du carbonate de calcium en poudre et en maintenant à zéro, j'ai pu obtenir facilement 500 cc. de solution aqueuse ne renfermant qu'une vingtième de molécule d'acide acétique pour 1/10 de molécule de l'hydrate diazoïque de la métanitraniline.

Cette solution a été alors additionnée de la quantité équimoléculaire d'éthylacétylacétate d'éthyle dissous dans 30 cc. d'éther et le tout a été agité et maintenu à zéro pendant une 1/2 heure.

Après épuisement du liquide à l'éther, dessication de la solution éthérée par le sulfate de soude anhydre, celle-ci est distillée et le liquide résiduel abandonné au repos.

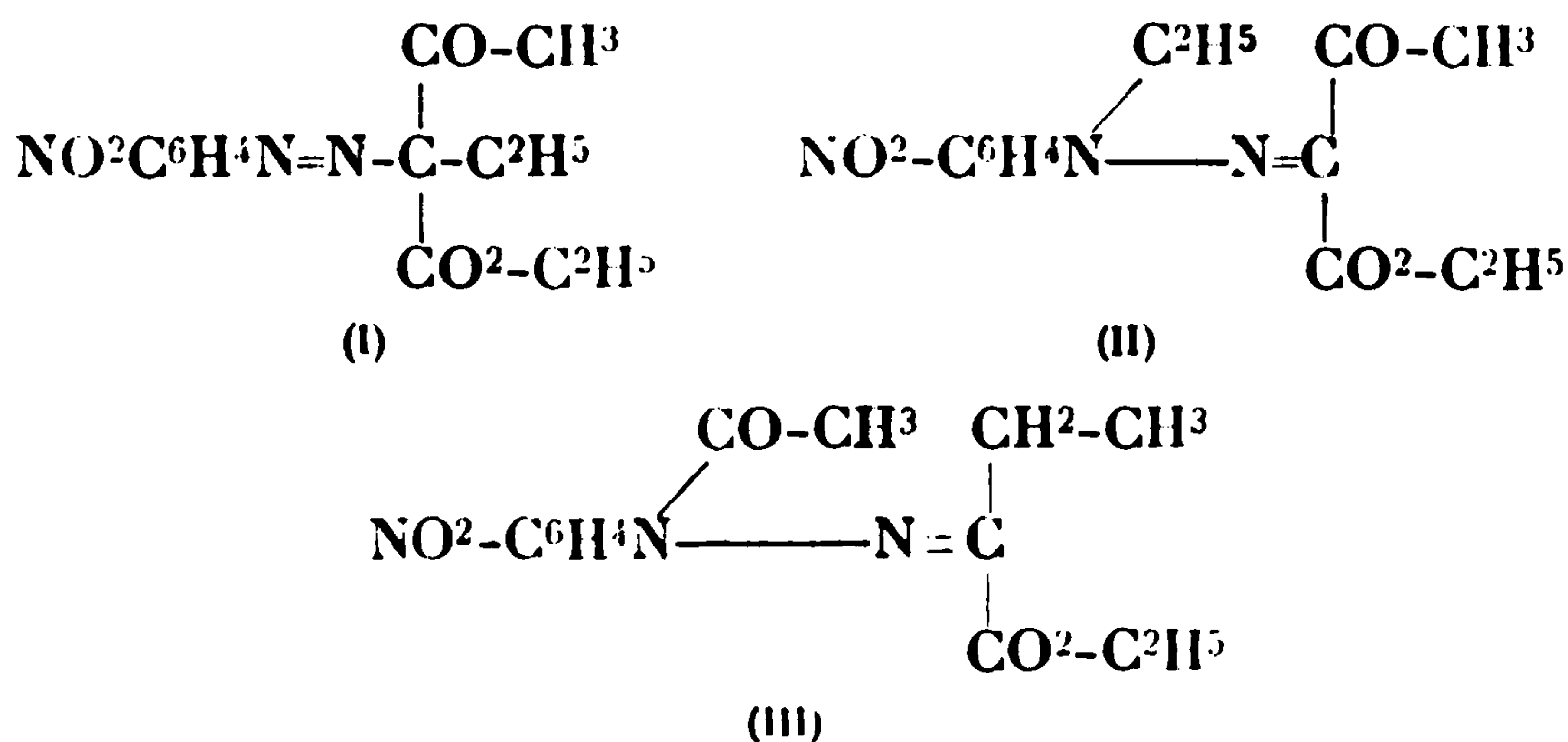
Le liquide sirupeux ainsi obtenu abandonne trois semaines après des cristaux très inégalement solubles dans l'éther de pétrole.

Les plus solubles, purifiés par une nouvelle cristallisation, fondent à 132-133° et se présentent en masses de cristaux allongés de couleur jaune pâle, solubles dans les dissolvants usuels et ont une composition centésimale et un poids moléculaire qui permettent de leur attribuer la formule brute : $C^{14}H^{17}O^5N^3$.

Analyse. — Subst., 0gr,3401 ont donné : CO^2, 0,6820; H^2O, 0,1670. — Subst., 0gr,3295 ont donné : Azote 40cc,2, *t*, 19°, H_{22},748.

Poids moléculaire. — Subst. 3gr,50, acide acétique 100, Δ, 0,45. — Calculé pour $C^{14}H^{17}O^5N^3$: C, 54,72; H, 5,53; Az, 13,68; PM, 307. — Trouvé : C, 54,68; H, 5,45; Az, 13,76; PM, 303.

Quant à la constitution de ce corps de formule brute $C^{14}H^{17}O^5N^3$, elle peut être représentée par l'un des schémas suivants :



Pour déterminer la constitution qui doit lui être attribuée, le corps fondant à 132-133° a été dissous dans de l'alcool absolu puis additionné d'acide acétique et d'amalgame de sodium en maintenant le liquide acide pendant toute la durée de l'opération, qui ne doit être terminée que lorsque la solution est presque incolore. La solution est alors alcalinisée avec du carbonate de sodium puis agitée avec de l'éther qui, évaporé ensuite à sec abandonne un résidu cristallin fondant à 64° et constitué par de la métaphéuylènediamine, comme le montrent ses réactions sur les solutions étendues de nitrite de soude légérement acidifiées et sur d'autres corps.

Seul, un corps possédant le schema (1) est susceptible de donner par l'action de l'hydrogène naissant comme produit de réduction de la métaphénylène diamine; les corps de formule II et III devant fournir respectivement : de la métanitroaniline éthylée à l'azote et de la métanitroaniline acétylée à l'azote.

Dès lors, le corps de formule brute $C^{14}H^{17}O^5N^3$ a la constitution du schéma (1) qui est celle d'un composé azoïque; le métanitrophénylène azo-éthylacétylacétate d'éthyie.

Du reste, ce corps traité par les alcalis en solution aqueuse étendue subit très rapidement la décomposition avec formation d'acétate alcalin et production d'un corps qui, après purification, fond à 77-78° et n'est autre que la métanitrophénylène hydrazone 3 du butane dione 2.3 oate d'éthyie comme le montre l'analyse suivante :

Subst. O, 1995. V, 29cc,6; *t*, 24°; H_{23}, 744 d'ou azote 15.95. — Calculé pour $C^{12}H^{15}O^4N^3$: Az, 15,85.

Ce même corps peut être extrait du résidu peu soluble dans l'éther de pétrole obtenu lors de la préparatien de l'azoïque mixte dont il vient d'être question et montre ainsi que ce dernier est non seulement décomposé par les solutions étendues alcalines mais même par l'eau.

En opérant de la même manière, j'ai obtenu avec l'hydrate diazoïque de la métanitraniline et le méthyl acétylacétate d'éthyie : le métanitrophénylène azo méthylacétylacétate d'éthyle fondant, quand il est pur à la température de 122-123° et ayant comme formule brute $C^{13}H^{15}O^5N^3$.

Analyse. — 0gr,3430 de substance ont donné : CO^2, 0,6693; H^2O, 159 — 0gr,1495 de substance ont donné : Azote humide, 20cc, *t*, 23°, H_{20}, 742 — Calculé pour $C^{13}H^{15}O^5N^3$: C, 54,72; H, 5,53; N, 13,68. — Trouvé : C, 54,08; H, 5,45; N, 13,76.

Ce corps comme le précédent est décomposé par les solutions aqueuses étendues alcalines et donne naissance à de l'acétale alcalin et à l'hydrozane correspondant au pyruvate d'éthyie fondant après purification à 102-103.

Cette même hydrazone prend naissance en même temps que l'azoïque mixte dont il vient d'être question et peut en être séparé après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole.

Comme on le voit, par les deux exemples qui précèdent, les éthers acétylacétiques sont susceptibles en réagissant sur les diazoïques de donner naissance à des azoïques mixtes solides et cristallisés à

la température ordinaire mais il n'en est pas toujours ainsi. En effet, avec les diazoïques correspondants aux toluidines, chloranilines, bromanilines, etc. on obtient des liquides qui ne sont pas purifiables, ni par refroidissement de leurs dissolutions saturées, pas plus que par distillation sous pression très réduite; puisque ces corps se décomposent dès qu'ils sont portés à la température de 110°.

En faisant réagir sur ces liquides incristallisables et non purifiables par distillation dans le vide des solutions étendues de potasse ou de soude, on les transforme très rapidement en hydrazones du pyruvate d'éthyle quand on a employé de l'éther méthylacétylacétique ou en hydrazones 3 du butane dione 2.3 oate d'éthyle si on a utilisé de l'éthylacétylacétate d'éthyle.

On peut obtenir cette même translormation par l'action de l'eau, à la condition de prolonger le contact pendant plusieurs jours et d'agiter fréquemment le mélange.

Quoi qu'il en soit, la formation des hydrazones à partir des éthers acétylacétiques alcoylès et des hydrates diazoïques se passe toujours en deux phases :

1° Obtention d'un produit de condensation constitué par l'azoïque mixte cristallisé ou par un liquide qui ue cristallise pas; 2° transformation dans tous les cas de ce produit de condensation en hydrazone par l'action des solutions aqueuses alcalines ou de l'eau.

On est dès lors fondé dans ces conditions à penser, que ces liquides non purifiables par cristallisation ou distillation sous pression réduite sont constitués comme les produits cristallisés obtenus dans les deux cas indiqués précédemment, par des azoïques mixtes liquides et non purifiables par les moyens ordinaires puisqu'ils fourmissent par l'action de l'eau ou des alcalis étendues des hydrazones de même nature.

Si dans les réactions indiquées précédemment, on remplace les éthers acétylacétiques alcoylés par de l'éthylmalonate d'éthyle ou du méthyl malonate d'éthyle, on obtient des résultats analogues (même en prolongeant le contact des corps réagissants plusieurs heures) à cette différence près, que le produit de condensation de ces éthers avec les hydrates diazoïques n'a pu dans aucun cas être obtenu cristallisé et pur, mais bien sous la forme de liquides qui ne peuvent être purifiés ni par refroidissement énergique de leurs solutions ni par distillation sous pression réduite.

On les obtient privés de la plus grande partie des impuretés qui les accompagnent en les agitant à plusieurs reprises avec de l'alcool à 60° qui enlève la plus grande partie de l'éthyl malonate d'éthyle ou du méthyl-malonate d'éthyle non combiné.

On observe alors que le liquide résiduel obtenu est beaucoup plus épais et visqueux que le liquide initial non encore traité de cette manière mais qu'il ne cristallise néanmoins pas de ses solutions fortement refroidies.

Les produits de condensation des éthers maloniques alcoylés avec les hydrates diazoïques paraissent donc être réellement constitués par des liquides qui ne cristallisent pas ou du moins très difficilement.

De pareils liquides ont, comme j'ai pu le constater, une composition qui sans être celle de l'azoïque mixte correspondant, en est cependant peu éloignée.

A cet égard, je citerai comme vérification typique de ce fait les dosages d'azote effectués sur le produit de condensation de l'hydrate diazoïque de la métanitraniline avec l'éthyl malonate d'éthyle et dont la teneur en azote pour 100 calculée pour la formule $C^{15}H^{19}O^{6}N^{3}$ est 12,46. Substance : 0gr,2441 ont donné 27cc,6 d'azote à t, 24° et H_{23}, 744. Azote trouvé : 12.15. Substance; 0gr313 ont donné 35cc, 5 d'azote à t, 24° et H_{21}, 744,8. Azote trouvé : 12,19. Or le poids d'azote contenu dans l'hydrazone qui peut être obtenue par l'action des alcalis aqueux étendus sur ce produit de condensation est pour $C^{12}H^{15}O^{4}N^{3}$: N,15.84.

Non seulement le produit de condensation dont la teneur en azote se rapproche sensiblement de celle du composé azoïque de formule $C^{15}H^{19}O^{6}N^{3}$ mais il donne par hydrogénation de la métanitraniline de même que l'hydrazone obtenue par l'action des alcalis étendus ou même par l'aetion prolongée de l'eau sur lui.

De là résulte que dans le produit de condensation liquide de l'hydrate diazoïque avec l'éthyl malonate d'éthyle le groupe $C^{2}H^{5}$ n'est pas fixé sur l'azote et qu'il n'est pas constitué par une hydrazone isomère de l'azoïque mixte mais bien réellement par ce corps presque pur.

Il est à remarquer du reste, que les hydrazones qui résultent de la décomposition par l'eau ou les alcalis du produit de condensation des diazoïques avec les éthers alcoylmaloniques sont identiques non seulement avec celles obtenues par l'action des éthers alcoylacétyl acétiques et des mêmes diazoïques, mais encore avec celles obtenues par l'action de la phénylhydrazine ou de ses homologues sur le pyruvate d'éthyle ou son homologue supérieur (2).

Cette particularité fixe non seulement la constitution de ces hydrazones mais vient appuyer et confirmer celle qu'indique l'action de l'hydrogène naissant sur les produits de condensation obtenus dans la première phase de l'action des diazoïques sur les éthers alcoyl-maloniques.

Bien que la nature de ces produits paraisse bien établie, malgré l'impossibilité de les obtenir rigoureusement purs ou du moins avec des constantes physiques caractérisant cette pureté (point de fusion température d'ébullition), j'ai tenté d'obtenir quelques-uns de ces produits en opérant non sur des monamines primaires aromatiques, mais sur des diamines primaires à point de fusion élevé comme la benzidine, la tolidine, la dianisidine qui me semblaient devoir fournir, en raison de cette particularité, dans la première phase de l'action des hydrates tétrazoïques sur les éthers alcoylmaloniques des produits solides, cristallisés et purs.

A cet effet, les opérations ont été conduites de la façon suivante :

Après avoir transformé la benzidine en hydrate tétrazoïque par addition à sa solution chlorhydrique de nitrite de soude en quantité suffisante, puis d'acétate de soude en excès et neutralisation d'une

(2) Favrel, *C. R. Ac. Sc.*, 1901, t. **132**, p. 1336.

partie de l'acide acétique par le carbonate de calcium; de manière à ne laisser en liberté qu'un dixième de molécule de cet acide pour une prise d'essai de un dixième de molécule de benzidine, le mélange final a été additionné de deux dixièmes de molécule d'éthyl-malonate dissous dans l'éther, agité vivement et maintenu à zéro pendant plusieurs jours et dans tous les cas jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité qui s'est produit soit de couleur faiblement jaune et non rougeâtre comme au début de l'opération.

Le précipité obtenu est recueilli sur une essoreuse lavé à l'eau d'abord puis ensuite avec de l'eau chargée d'éther, puis avec de l'éther qui enlève une partie liquide très colorée mélangée en petite quantité avec un précipité de couleur jaune rougeâtre présentant l'aspect cristallin, très soluble dans le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole.

Grâce à cette particularité, le corps a pu être obtenu à l'état de pureté par cristallisation dans un mélange chaud en proportions convenables de ces liquides, d'ou il se sépare par refroidissement.

Le corps ainsi obtenu, se présente en masses compactes de cristaux aiguillés très fins fondants avec décomposition à 112-114° et ayant le poids moléculaire et la composition centesimale d'un corps ayant pour formule brute $C^{30}H^{38}O^{8}N^{4}$.

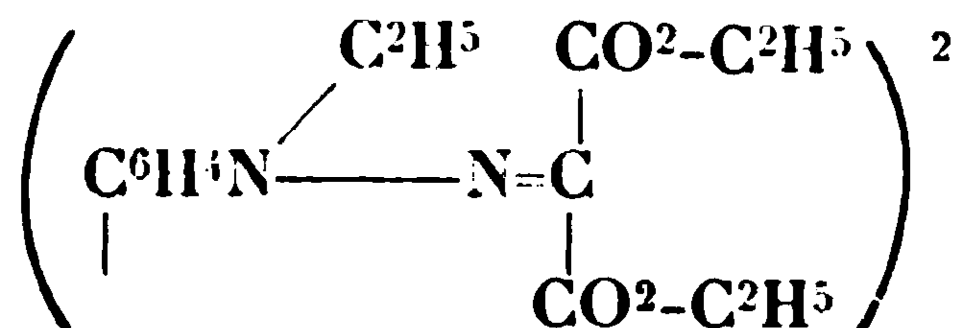
Analyse. — 0gr,2909 ont donné : CO^2, 0,6580; H^2O, 0,1731. — 0gr,3011 ont donné : azote humide à 13°, 26cc, H_{21}, 744. — *Poids moléculaire :* Solution à 4gr,55 pour 100 dans le phénol a donné Δ, 0,59. — Calculé pour $C^{30}H^{38}O^{8}N^{4}$: C, 61,85; H, 6,58 : N, 9,62; PM., 582. — Trouvé : C, 61,68; H, 6,61 : N, 9,43; PM., 567.

Quant à la constitution du produit analysé de formule : $C^{30}H^{38}O^{8}N^{4}$ elle peut être facilement établie par l'action de l'hydrogène naissant sur le corps dissous dans l'acide acétique.

Il ne s'est pas produit ainsi de benzidine fondant à 122°, mais bien un corps répondant à la formule de la benzidine éthylée à l'azote.

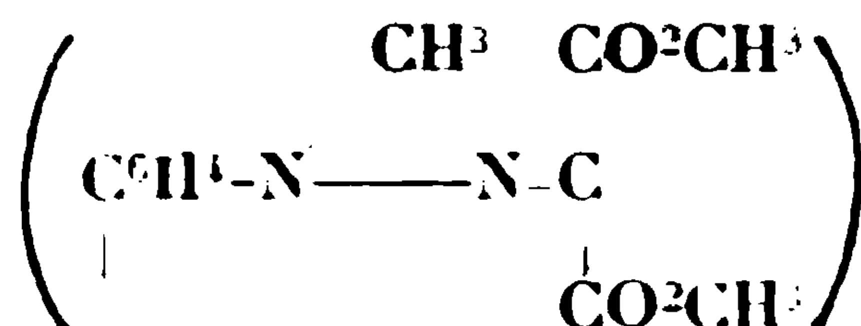
Du reste, ce corps dissous dans l'acide acétique ne donne aucune des réactions de la benzidine comme les colorations bleues qui s'obtiennent avec ce corps additionné de quelques gouttes : de solution de chromate neutre de potassium ou de ferricyanure de potassium ou de brome.

Dès lors la constitution du corps de formule brute $C^{30}H^{38}O^{8}N^{4}$ doit être représentée par le schéma :



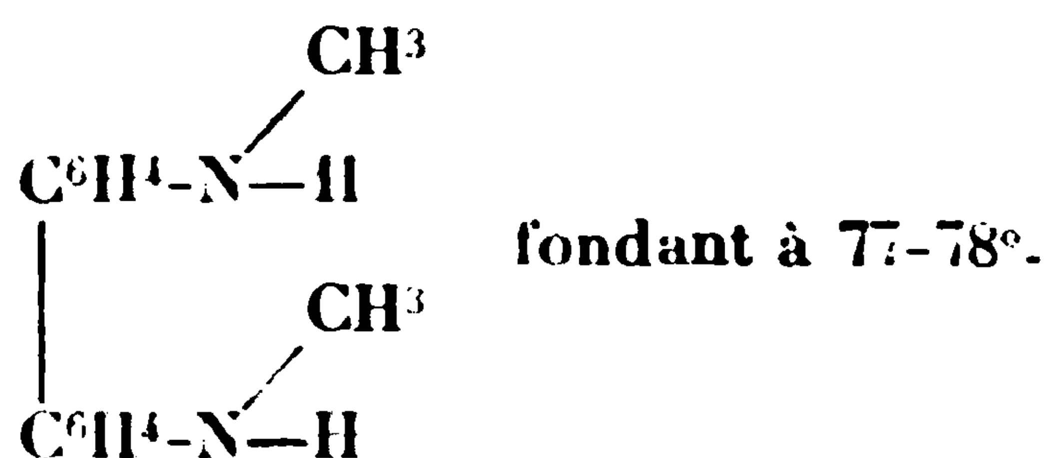
qui en fait la diphényl 4.4 dihydrazone 1.1 du malonate d'éthyle, éthylée à l'azote.

En opérant de la même manière, j'ai obtenu tout aussi facilement avec la benzidine et le méthyl-malonate de méthyle le corps de formule brute : $C^{24}H^{26}O^{8}N^{4}$ qui doit être représenté par la formule ;



ce sont des cristaux semblables à ceux du dérivé éthylé, solubles comme lui dans le benzène et insolubles dans l'éther de pétrole.

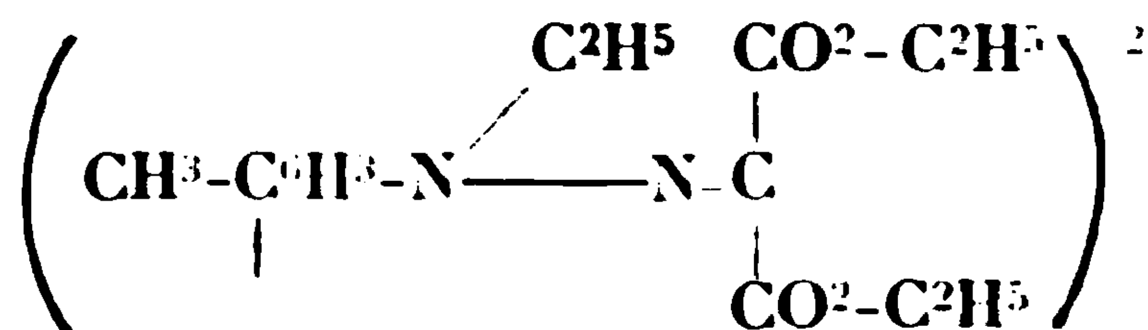
ils fondent à 103-104° en se décomposant et donnent par réduction :



fondant à 77-78°.

Analyse. — Subst., 0gr,3409 ont donné : CO^2, 0,7209 : H^2O, 0,1601. — Subst., 0gr,3991 ont donné Azote humide, 40cc, 2 à *t*, 13° et H_{17}, 748. — Calculé pour $C^{24}H^{26}O^8N^4$: C, 57,83; H, 5,22; N, 11,24. — Trouvé : C, 57,66; H, 5,21; N, 11,34.

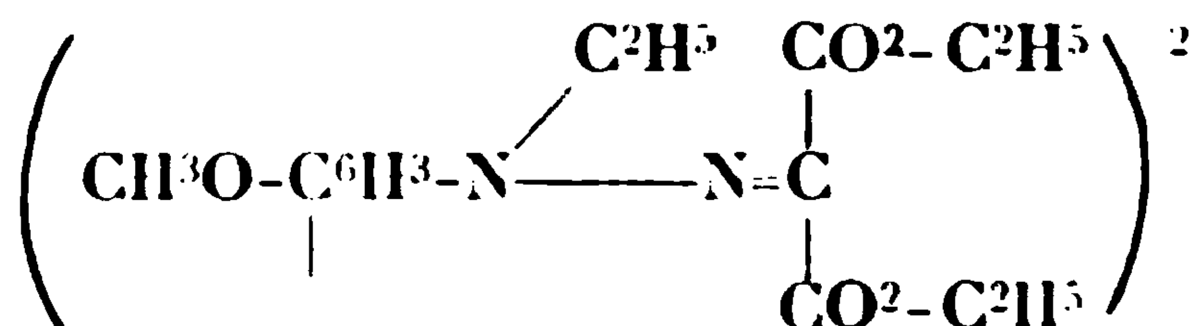
De la même manière, j'ai pu obtenir avec l'hydrate tétrazoïque la tolidine et l'éthyl-malonate d'éthyle le corps :



cristaux semblables aux précédents, un peu solubles dans l'éther sulfuriques et fondants avec décomposition à 118-120° et donnant par réduction de la tolidine éthylée à l'azote.

Analyse. — Subst., 0gr,3209 ont donné : CO^2, 0,7387 et H^2O, 0,1995. — Calculé pour $C^{32}H^{42}O^8N^4$: C, 62,95; H, 6,88; N, 8,85. — Trouvé : C, 62,77; H, 6,91; N...

Enfin avec la dianisidine, j'ai obtenu le corps de forme :



cristaux rougeâtres fondant avec de composition à 115-116 et ne donnant pas de dianisidine par réduction, mais bien son dérivé diéthylé.

Ainsi, tandis que les hydrates diazoïques en réagissant sur les éthers maloniques alcoylés donnent dans une première phase des liquides non purifiables complètement, mais qui ont une composition voisine de celle des azoïques mixtes correspondants, les hydrates tétrazoïques se comportent différemment dans les mêmes circonstances et engendrent des dihydrazones méthylées ou éthylées

à l'azote et isomères par suite avec les azoïques mixtes, dont on pouvait espérer la formation.

On observe des singularités du même genre dans l'étude de l'action des diazoïques sur les éthers cyanacétiques alcoylés.

Cette étude déjà ébauchée antérieurement (3) pouvait laisser prévoir que la réaction se passait en deux phases; puisque les liquides ainsi obtenus non purifiables par distillation ou refroidissement de leurs solutions donnaient néanmoins par l'action des solutions aqueuses alcalines étendues ou par l'action prolongée de l'eau des hydrazones résultant de la condensation des deux produits mis en présence avec élimination du groupement $CO^2C^2H^5$ à l'état de gaz carbonique et d'alcool.

Néanmoins, j'ai tenté d'isoler à l'état de pureté le produit de condensation obtenu dans la première phase et j'ai porté mes essais sur la parabromaniline qui fondant à une température plus élevée que les aminés primaires aromatiques usuelles (aniline toluidine, etc.) semblait devoir engendrer par l'action de son diazoïque sur l'éthylcyanacétate d'éthyle un produit de condensation fondant à une température assez élevée pour qu'il fut possible de le purifier complètement.

Le mode opératoire suivi a été le suivant :

Après diazotation de la para-bromaniline et addition d'acétate de sodium et excès, pour amener le diazoïque à être en solution acétique, l'acidité du liquide a été réduite par addition de quantité suffisante de carbonate de calcium à n'être que de 1/20 de molécule d'acide pour 1/10 de molécule d'hydrate diazoïque en solution.

Le mélange additionné d'éthylcyanacétate d'éthyle dissous dans l'éther est maintenu à zéro et agité fréquemment pendant plusieurs heures. Après épuisement du liquide à l'éther et dessication de cette solution éthérée par le sulfate de soude anhydre celle-ci est soumise à la distillation.

Le résidu liquide ainsi obtenu versé dans un cristallisoir ne dépose des cristaux qu'après plusieurs jours, même en maintenant le récipient dans le vide sec.

Lorsque leur quantité n'augmente plus, on décante le liquide surnageant et le résidu cristallin est purifié par dissolution dans l'éther de pétrole chaud qui abandonne par refroidissement et évaporation des cristaux ayant la forme de petites tables rhomboïdales allongées fondant à 56°-57°. Ces cristaux ont la composition et le poids moléculaire d'un corps ayant comme formule brute $C^{13}H^{14}N^{3}O^{2}Br$.

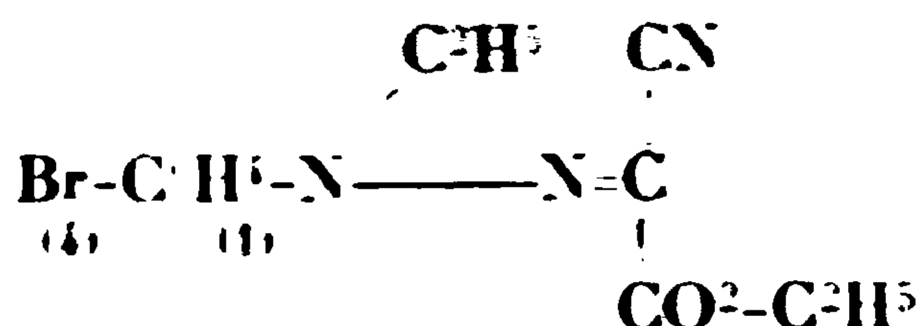
Analyse. — Subst., 0gr,3431 ont donné : 0gr,6072 de CO^2 et 0gr,1329 de CO^2 — Subst., 0gr,2002 ont donné azote humide : 23cc, 4 à *t*, 24° et H_{20}, 747. — Subst., 0gr,4142 ont donné : 0gr,2391 de AgBr. — *Solution acétique* à 3,8123 a donné Δ, 0,445. — Calculé pour $C^{13}H^{14}O^{1}N^{3}O^{2}$: C, 48,14 ; H, 4,32 ; N, 12,96 : Br, 24,69 ; PM, 324. — Trouvé : C,48,27 ; H, 4,30 ; N, 12,88 ; Br, 24,56 ; PM., 333.

Ce corps, soumis à l'action de l'hydrogène naissant (amalgame de sodium en solution acéto-alcoolique), ne donne pas d'aniline,

(3) FAVREL, *C. R. Ac. Sc.*, 1901, t. 132, p. 983.

mais bien de l'éthyl-aniline identifiée par son point d'ébullition et sa réaction négative vis-à-vis de l'hypochlorite de soude ou du mélange de ce dernier corps avec quelques gouttes de solution aqueuse du phénol benzénique et à l'ébullition.

Il sait de là que le radical C^2H^5 est fixé à l'azote dans la molécule de formule brute $C^{13}H^{14}N^3O^2Br$ et que dès lors la constitution de ce corps doit être représentée par la formule développée :



J'ai pu du reste en faisant réagir la parabromophénylhydrazone du cyanoxalate d'éthyle obtenu par la méthode connue (4) sur l'alcool sodé d'abord et l'iodure d'éthyle ensuite, obtenir le corps qui vient d'être décrit et fondant à 57-58° et non signalé jusqu'à ce jour.

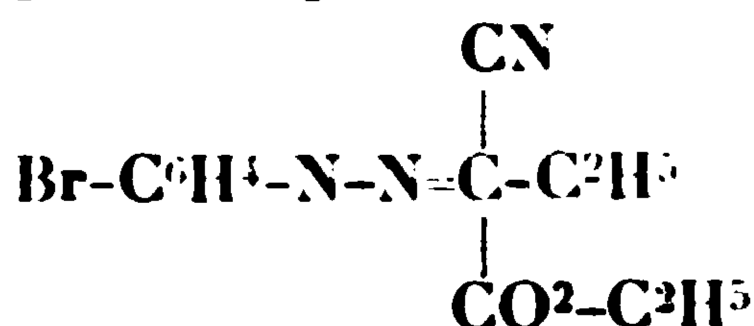
Toutefois, une certaine proportion de l'hydrazone parabromée du cyanoxalate d'éthyle est décomposée par l'alcool sodé avec formation de bromure de sodium et la proportion de corps fondant à 57-58° se trouve diminuée.

Outre le produit fondant à 57-58° dont il vient d'être question, j'ai pu isoler un autre corps ayant comme le précédent la formule brute $C^{13}H^{14}O^2N^3B^2$, mais fondant à la température de 111-112°.

Il a suffi pour cela d'abandonner le liquide de décantation surnageant les cristaux fondant à 57-58° pendant plusieurs semaines à lui-même dans une cloche à acide sulfurique, pour voir ce liquide se parsemer de cristaux qui finissent par envahir presque tout celui-ci. Après essorage du magma cristallin sur plaque poreuse, le produit est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole chaud qui abandonne par refroidissement les cristaux fondent à 111-112°.

Analyses. — Subst., 0gr,2712 ont donné : CO^2, 0,4773; H^2O, 0,108. — Subst. 0gr,1991 ont donné azote humide 23cc à *t*, 19° H_{20}, 747,5. — *Poids moléculaire.* Solution acétique à 3,0002 ont donné Δ, 0,44. — Calculé pour $C^{13}H^{14}N^3O^2Br$: C, 48,14; H, 4,32; N. 12,96; Br, 24,69, PM., 324. — Trouvé : C, 48,36; H, 4,43; N, 13,00; PM., 318.

Quant à la constitution de ce corps elle se trouve démontrée par ce fait que sa solution acéto alcoolique additionnée d'amalgame de sodium fournit comme produit de réduction de la bromaniline mélangée d'un peu d'aniline résultant d'une réduction plus avancée, il doit dès lors être représenté par :



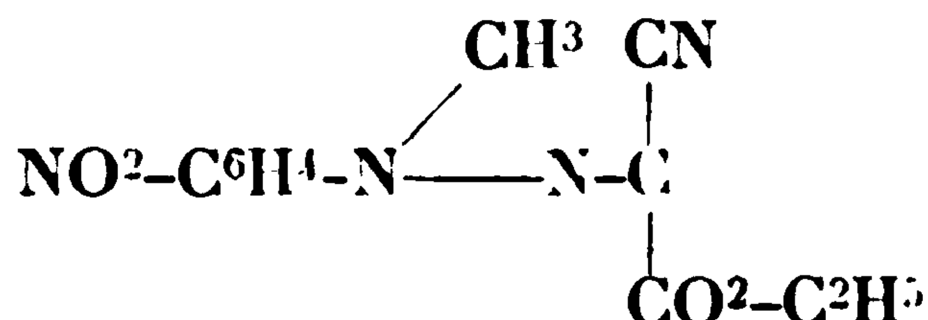
qui est la formule d'un azoïque mixte : le parabromophénylène azo de l'éthyl cyanacétate d'éthyle.

En opérant de la même manière, à quelques détails près, avec le

(4) HALLER et BRANCOVICI, *C. R. Ac. Sc.*, 1893, t. 116 p. 174.

diazoïque de la métanitraniline, j'ai pu isoler deux produits isomères en le faisant réagir sur le méthylcyanacétate d'éthyle.

L'un, qui d'après son action sur l'hydrogène a la formule de constitution :



qui en fait une hydrazone méthylée à l'azote du cyanoxalate d'éthyle et fond à 148° comme le produit obtenu par une autre méthode par Uhlmann (5) à partir de la phénylhydrazone du cyanoxalate d'éthyle, alcool sodé et CH^3I.

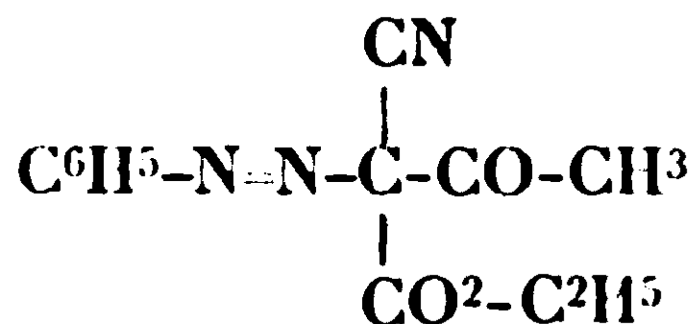
Le deuxième, isomère du précédent à la forme d'un azoïque mixte car, il donne par réduction de la métaphénylène diamine et un peu de métanitraniline. Il fond à la température de 197-198°.

Enfin avec le diazobenzène et l'éthylcyanacétate d'éthyle, j'ai obtenu l'hydrazone éthylée à l'azote préparée par Krukeberg (6) et fondant à 72° et l'azoïque mixte correspondant isomère fondant à la température de 126°.

Il convient du reste de remarquer que les corps décrits par : Uhlmann, Kruckeberg et Hailer et Brancovici, que je viens de citer, sont désignés sous des noms qui rappellent tantôt les constitutions d'un azoïque mixte, tantôt celle d'une hydrazone, alors que la dénomination qui doit exclusivement leur être attribuée est celle d'une hydrazone; puisque les réducteurs les transforment non dans les amines du point de départ, mais bien dans leurs dérivés méthylés ou éthylés à l'azote; tout comme ceux obtenus directement par l'action des diazoïques sur les dérivés alcoylés des éthers cyanacétiques et qui sont du reste identiques avec eux.

Enfin, je signalerai, en terminant, que l'éther acétylcyanacétique réagit sur les hydrates diazoïques en solution faiblement acétique et à condition que la durée du contact n'excède pas dix minutes et que l'on ait soin de laisser remonter la température à 12° au préalable.

J'ai pu ainsi avec l'hydrate de diazobenzène obtenir l'azoïque mixte de formule :



et fondant à 129–130° et dont la formule a été démontrée par l'action de l'amalgame de sodium en solution acétoalcoolique sur le produit fondant à 129-130 (obtention d'aniline et non d'acétanilide).

Analyse. = 0gr,1904 de substance ont donné : CO^2, 0,435 et H^2O, 0,0911. — 0gr,2251 de substance ont donné azote humide : 33cc, *t*, 20, H_{20}, 738. — Calculé pour $C^{13}H^{17}O^3N^3$: C, 60,23; H, 5,01 ; N, 16,21. — Trouvé : C, 60,39 ; H, 5,15; N, 16,22.

(5) Uhlmann, *J. f. Prakt. chem.*, t. 51, p. 317.
(6) Kruckeberg, *J. f., Prakt. chem.*, 1893, t. 47, p. 591.

En résumé :

1° les dérivés alcoylés des éthers : acétylacétiques, maloniques, cyanacétiques et l'acétylcyanacétate d'éthyle donnent avec les diazoïques, dans une première phase : un azoïque mixte cristallisé ou un corps qui ne peut subir ni la distillation sous pression réduite, ni la cristallisation par refroidissement de sa solution. Ces derniers corps ont une compostiton centésimale très voisine de celle des azoïques mixtes et donnent comme eux par réduction non des amines substitués à l'azote, mais les amines primaires du point de départ en quantité proportionnellement très forte.

2° Les éthers cyanacétiques alcoylés donnent facilement des produits de condensation ayant la constitution des azoïques et cristallisés, les éthers acétylcyanacétiques se condensent de même, les éthers acétylacétiques alcoylés donnent rarement des produits cristallisés et les éthers maloniques pas du tout.

3° Par contre, les tétrazoïques fournissent avec les éthers maloniques alcoylés des dihydrazones alcoylées à l'azote isomères avec les bisdiazoïques correspondants aux éthers maloniques alcoylés.

4° Les éthers cyanacétiques alcoylés donnent non seulement des azoïques mixtes, mais en même temps des hydrazones alcoylées à l'azote isomères avec les azoïques mixtes.

5° Tous les corps obtenus dans la première phase et ayant la composition des azoïques mixtes fournissent par l'action des solutions alcalines étendues ou même de l'eau, mais en prolongeant cette action, des hydrazones.

De même, les hydrazones méthylées ou éthylées à l'azote et isomères des azoïques mixtes peuvent fournir des hydrazones isomères avec celles obtenues à partir des azoïques mixtes.

(Laboratoire de chimie de la Faculté de pharmacie de Nancy)

N° 102. — Sur la synthèse des oxycétones aromatiques. I. Ortho et para-acidyl-phénols à chaînes normales de C^4 à C^9; par G. SANDULESCO et A. GIRARD.

(23.7.1930.)

Les travaux aujourd'hui classiques de Dohme (1) et de Léonard (2) sur l'exaltation des propriétés bactéricides de la résorcine, par la présence de radicaux alcooliques tixés au noyau devaient naturellement inciter les chimistes à étudier l'influence des chaînes latérales sur d'autres séries de médicaments dont l'activité thérapeutique est indiscutablement liée à la présence d'oxhydriles phénoliques.

Ayant en vue, plus particulièrement l'obtention des homologues supérieurs de l'acide salicylique, nous nous sommes attachés tout d'abord à la préparation des alcoyl phénols, que l'excellente méthode de réduction de Clemmensen permet d'atteindre, à partir des oxycétones correspondantes.

(1) Dohme, Cox, Miller, *J. Amer. ch. Soc.*, 1926, t. 48, p. 1688.
(2) Léonard, *J. Am. Méd. Ars.*, 1921, t. 83, p. 2005.

En ce qui concerne les dérivés saiicylés, dont certains effets thérapeutiques s'exercent par l'intermédiaire du système nerveux central, d'autres arguments militaient encore en faveur de cette étude.

On sait que, dans la classe des hypnotiques, l'activité sur les centres nerveux semble être en corrélation étroite avec le coefficient de solubilité dans les lipoïdes : comme les homologues supérieurs de l'acide salicylique paraissaient devoir présenter une solubilité très accrue dans les solvants organiques, il était intéressant de rechercher dans quelle mesure la loi de Meyer-Overton pouvait être étendue aux dérivés saiicylés.

Pendant l'exécution du présent travail, diverses recherches fragmentaires, en relation avec l'objet de notre étude, ont été publiées : les acides *p*-butyl et *p*-hexyl-salicyliques ont été décrits par Cox (3) tandis que la firme Hoffmann La Roche faisait breveter une méthode de préparation de l'acide hexyl-salicylique (4), enfin Rettger, Plastridge et Walley (5) ont étudié les propriétés bactéricides de l'ortho-*n*-butyl-phénol.

Réservant pour d'autres publications la partie physiologique et thérapeutique de notre travail, nous nous occuperons exclusivement dans ce premier mémoire de l'obtention des cétones phénoliques à chaînes normales et de leurs produits de réduction : les alcoyl-phénols.

Un petit nombre seulement de ces derniers corps ont été décrits jusqu'à présent, particulièrement dans la série ortho, que nous avons complétée, ainsi que la série para. Les méta-acidyl et alcoyl-phénol ne pouvant être atteints que par des voies synthétiques entièrement différentes de celles que nous avons suivies, feront l'objet d'études ultérieures.

Obligés, en outre, de préparer de grandes quantités de chacun de nos corps, nous avons été entraînés à rechercher des modifications de la technique opératoire propres à améliorer les rendements et à rendre possible le travail sur une échelle relativement grande.

Nombreuses sont les études parues, jusqu'à ce jour, sur l'obtention des oxycétones aromatiques, dont l'histoire remonte à Friedel et Crafts.

On peut grouper les méthodes de synthèse directes en trois catégories :

1° Condensation des acides libres avec les phénols à l'aide du chlorure de zinc anhydre (6);

2° Transposition des éthers-sels phénoliques en cétones-phénols, sous l'action à chaud du chlorure d'aluminium (transposition de

(3) Cox, *J. of Amer. Soc.*, 1930, n° 52, p. 352.

(4) Brevet suisse n° 127.649.

(5) Rettger, Plastridge, Walley. *Centrbl. f. bakt .parasitenk*, 1929, t. **111**, p. 287.

(6) Nencki, Sieber, *J. pr. Ch.*, 1881 (2), t. **23**, p. 147. — Komarowski, Kostanecki, *J. pr. Ch.*, 1891 (2), t. **43**, p. 91. — Goldzweig, Kaiser, *J. pr. Ch.*, 1891 (2), t. **43**, p. 86. — Scharp, Dohme, *Br. Am*, 1717098 du 15.11.1927 [C. (1929) II, 1430]. — Sharp, Dohme, Br. fr. 600.693 du 11.7.1925.

Fries (7); soit encore, en ce qui concerne les diphénols seulement, par le chlorure de zinc (8) ou l'oxychlorure de phosphore (9);

3° Action des chlorures d'acides sur les phénols libres en présence du chlorure d'aluminium comme catalyseur (10).

Parmi ces diverses méthodes, celle de Fries et celle de Friedel-Crafts offrent seules un intérêt pratique pour l'obtention des cétones monophénoliques.

La technique de Fries a l'inconvénient de nécessiter la préparation préalable des éthers-sels phénoliques, mais surtout, sa conduite devient difficile dès que l'on opère sur des quantités excédant une molécule, la décomposition finale du mélange réactionnel par l'eau devenant extrêmement violente.

Quant à la synthèse directe de Friedel, son application paraissait délicate par suite de l'action de la fonction phénolique libre sur le chlorure d'aluminium, et le succès de la méthode restait étroitement lié au choix du solvant.

Behn, le premier, a signalé la supériorité du nitro-benzène sur tous les autres solvants préconisés, puis Rosenmund et Schulz ont préparé un certain nombre de cétones phénoliques par cette méthode.

Chopin (11) recommande l'emploi du chlorobenzène; au cours de nos recherches, nous n'avons pas trouvé de supériorité réelle à ce solvant.

Malheureusement le mode opératoire décrit par Rosenmund ne convient que pour des opérations portant sur de très faibles quantités; nous avons eu avec lui de graves mécomptes dès que nous avons voulu opérer sur des masses un peu plus grandes, par suite de la difficulté de maintenir le mélange réactionnel à une température suffisamment basse.

L'introduction du chlorure d'aluminium pulvérisé par petites fractions, dans un récipient qui doit être aussitôt bouché, est une opération plutôt pénible, aussi croyons-nous utile de signaler, dans la description détaillée que nous donnerons plus loin, que l'introduction du chlorure d'acide dans la solution nitrobenzénique renfermant à la fois le phénol et le chlorure d'aluminium, conduit au même résultat.

L'inconvénient principal du procédé réside dans l'emploi même du solvant. Il faut mettre en œuvre pour une partie de phénol, 2 à 3 parties de nitrobenzène, corps à point d'ébullition élevé, d'où une manipulation encombrante et relativement longue.

(7) Fries et collaborateurs, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 4276; *D. ch. G.* 1910, t. **43**, p. 214; *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 717; *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1305. — Rosenmund, Schnurr, *Lieb. Ann.*, 1928, t. **460**, p. 56. — Von Auwers, Mauss, *D. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 416; *D. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 1495; *Lieb Ann.*, 1928, t. **460**, p. 240; Cox, *Am. Soc.*, 1930, t. **52**, p. 352. — Coulthard, Marshall, Pyman, *Chem. Soc.*, 1930, p. 280.

(8) Pope, Br. angl. 287.967.

(9) Ott, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 1068.

(10) Behn, DRP 95.901; Rosenmund, Schulz, Ar. 1927, t. **265**, p. 308.

(11) Chopin, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 610. — Br. fr. 586.257 du 8.2.1922.

L'isolement des produits de la réaction par les alcalis, n'est pas réalisable comme nous le verrons plus loin, et la séparation du solvant par distillation fractionnée, n'est possible qu'avec les termes supérieurs.

Pour ces raisons, nous avons été amenés à rechercher une méthode plus simple, susceptible d'être appliquée sur une échelle plus vaste.

Si on fait réagir le chlorure d'aluminium anhydre sur un phénol, en quantités équimoléculaires, en chauffant au besoin, pour terminer la réaction, il se dégage une molécule d'acide chlorhydrique, et se forme une masse jaune brunâtre, solide à froid, ayant l'aspect de la colophane, devenant assez fluide du voisinage de 100°. Il semble qu'on puisse lui assigner la formule d'un phénolate chloro-aluminique :



$$ArO\text{-}AlCl^2$$

Nous avons trouvé que ce corps était susceptible de réagir sur les chlorures d'acides, non plus à la température ordinaire, mais entre 120 et 140°, pour donner les produits normaux de la condensation de Friedel Craft, c'est-à-dire un mélange des oxycétones ortho et para.

Les rendements sont très élevés et oscillent entre 80 et 90 0/0. Nous donnerons plus loin un exemple détaillé du mode opératoire que nous avons suivi ; il nous a permis de travailler avec une grande commodité sur des quantités supérieures à 1000 gr. de phénol par opération, sans qu'il soit besoin de munir l'appareil d'agitateur. Nous pensons que la méthode permettrait aisément d'atteindre l'échelle industrielle.

Propriétés générales des acidyl-phénols.

Les oxycétones de la série ortho, qui ont été jusqu'ici peu étudiées, et que nous avons obtenues de façon prédominante, diffèrent complètement quant à leurs propriétés physiques et chimiques de leurs isomères para.

Tandis que ces derniers sont toujours des corps parfaitement blancs et cristallisés, à points de fusion relativement élevés, peu solubles dans l'éther de pétrole, les isomères ortho sont des liquides ou des solides à bas points de fusion, faiblement colorés en jaune verdâtre, très solubles dans l'éther de pétrole. Cette propriété peut servir à leur séparation presque quantitative, combinée surtout à la distillation fractionnée; en effet, l'écart des points d'ébullition, pour les butyryl-phénols, est de 70°, sous 11 mm. de mercure, il excède encore 50° pour les nonoyl-phénols. A l'inverse des isomères para, les ortho sont tous entraînables à la vapeur d'eau.

La propriété la plus remarquable des orthoxycétones est leur faible tendance à donner des dérivés alcalins et cette propriété s'accentue à mesure qu'on s'élève dans la série.

Tandis que l'*o*-butyrylphénol se dissout entièrement dans la quantité calculée de soude normale, les o-valéryl et caproyl, dans les mêmes conditions, restent en majeure partie non dissous et

forment avec la liqueur alcaline des émulsions d'une grande ténacité qui ne permettent pas les mesures quantitatives. Avec l'*o*-heptoylphénol : 97 0/0 de l'oxycétone se séparent à l'état libre : avec les octoyl et nonoyl la dissolution est pratiquement nulle.

Si on agite ces derniers avec une liqueur sodique plus concentrée, la dissolution est également empêchée par suite de la faible solubilité des dérivés alcalins.

Notons que, toujours dans les mêmes conditions, les isomères de la série para sont complètement solubles dans la soude normale.

Dans une 2e série d'expériences, nous avons opéré en présence de 30 cc. d'éther, en conservant les mêmes proportions équimoléculaires de phénol et de soude normale.

Après agitation, décantation de la couche éthérée et distillation du solvant, nous avons pesé le phénol soustrait à l'agent alcalin. On retrouve ainsi 42 0/0 de l'*o*-butyrylphénol qui, dans le premier essai, s'était complètement dissous dans la lessive alcaline. On retire de même environ 90 0/0 de valéryl et 95 0/0 de caproylphénol. Pour les homologues supérieurs on retrouve dans la solution éthérée la totalité du phénol mis en œuvre.

Cette particularité curieuse des orthoxycétones est à rapprocher des faits signalés par Vavon et Zaharia (12) montrant que l'extractibilité des phénols de leurs solutions alcalines, à l'aide de l'éther, est variable suivant la structure et la position des groupes substituants, les substitutions en ortho diminuant au maximum le caractère acide de l'oxhydryle phénolique.

En ce qui concerne toutefois le groupement CO, le fait ne laisse pas de surprendre un peu, en raison de son caractère électronégatif qui paraissait, à priori, devoir le rapprocher du groupe NO^2.

Il faut rapporter, sans doute, à ce faible caractère phénolique des orthoxycétones, la grande difficulté qu'on éprouve à préparer leurs éthers-oxydes. Nos essais de méthylation, aussi bien avec l'iodure de méthyle qu'avec le sulfate diméthylique, ont échoué.

La benzoylation réussit en opérant en présence de pyridine, mais les benzoates étant le plus souvent liquides, peuvent difficilement servir à la caractérisation de ces corps.

Par contre les semicarbazones se laissent facilement préparer et cristallisent fort bien. On les obtient en chauffant légèrement les cétones avec un faible excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium fondu, dans l'alcool dilué. Après un repos de quelques heures on essore les semicarbazones et on les recristallise dans l'alcool.

A l'inverse de leurs isomères ortho, les paraoxycétones se laissent aisément alcoyler et benzoyler par la méthode de Shotten-Baumann, les benzoates recristallisés dans l'alcool conviennent à leur caractérisation.

Enfin, tandis que les isomères para sont aisément réductibles en alcoylphénols par le zinc et l'acide chlorhydrique, la réduction des

(12) VAVON et ZAHARIA, 1928, *C. R.*, t. 187, p. 346.

isomères ortho est difficile dans les conditions ordinaires, et ici encore la difficulté grandit à mesure qu'on s'élève dans la série.

Réduction des oxycétones.

L'obtention des alcoylphénols par réduction du groupe CO suivant la méthode classique de Clemmensen, réussit bien pour tous les termes de la série para. L'opération dure 15 à 20 heures, les rendements qui varient de 75 à 90 0/0 sont les meilleurs lorsque l'amalgamation du zinc n'est pas trop complète et que l'attaque se poursuit plus rapidement.

L'O-butyrylphénol peut être réduit également avec un rendement de 70 0/0, mais le produit distillé donne encore une coloration violette avec le chlorure ferrique, ce qui témoigne qu'il renferme encore une faible quantité de cétone très difficilement séparable par fractionnement.

Par contre l'orthoheptoylphénol ne nous a donné après 15 heures que 15 0/0 environ de produit réduit, et cet échec s'est encore accentué avec les termes plus élevés.

Attribuant à un défaut de solubilité des cétones dans le milieu aqueux, la lenteur extrême de la réduction, nous avons alors remplacé l'eau du mélange acide de Clemmensen par l'acide acétique. En opérant avec un mélange à parties égales d'acide acétique et d'acide chlorhydrique fumant, l'attaque du zinc se poursuit très rapidement, tandis que du gaz chlorhydrique se dégage à l'extrémité du réfrigérant. L'opération est considérablement améliorée, et le rendement en heptylphénol tout à fait pur atteint 80 0/0 (13).

Les orthoalcoylphénols fournissent difficilement des dérivés cristallisés pouvant servir à leur caractérisation : les benzoates, les phényl et diphényluréthanes ne conviennent pas. Par contre, les acides phénoxyacétiques que l'on obtient avec facilité par condensation du chloracétate d'éthyle en présence d'éthylate de soude, suivie de saponification, cristallisent en belles aiguilles soyeuses, à points de fusion définis, se prêtant bien à un titrage acidimétrique précis.

On les obtient tout à fait purs en les recristallisant à chaud dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

(En collaboration avec M. E. Degerholm).

Exemple de synthèse des oxycétones dans le nitrobenzène.

N-heptoylphénols. — Dans un ballon de 2 litres on dissout 135 gr. de chlorure d'aluminium finement pulvérisé, dans 200 cc. de

(13) Il est probable également que l'élévation de la température d'ébullition du mélange, sous l'influence de l'acide acétique, joue ici un rôle important, et que le phénomène est comparable à l'augmentation considérable du rendement de la réduction de Bouveault et Blanc lorsque, suivant la technique adoptée par l'industrie, on substitue l'alcool butylique à l'alcool éthylique.

nitrobenzène. On refroidit la solution obtenue [illegible] on ajoute lentement, à l'aide d'une ampoule à brome, une dissolution de 94 gr. de phénol dans [illegible] cc. du même solvant.

On fait alors couler lentement [illegible] gr. de chlorure d'heptoyle dilué dans 50 cc. de nitrobenzène, en ayant soin de refroidir le ballon par de l'eau glacée. On abandonne ensuite le mélange pendant une nuit, puis on verse le contenu du ballon dans environ deux litres d'acide chlorhydrique faible; on porte ensuite le tout à l'ébullition pendant une demi-heure pour achever la décomposition des complexes aluminiques.

Ce mode opératoire, qui est commode pour des opérations n'excédant pas une molécule gramme, doit être abandonné pour des opérations plus importantes.

Rosenmund extrait les phénols, en agitant avec de la soude à 15 0/0 la solution nitrobenzéniqne diluée avec de l'éther. comme les orthoxycétones sont pratiquement insolubles dans les liqueurs alcalines, l'auteur ne parvient à isoler des mélanges réactionnels que les isomères para qu'il décrit seuls.

La distillation dans le vide permet par contre de séparer avec facilité, d'abord le nitrobenzène, puis l'isomère ortho, enfin la paraoxycétone. On recueille entre 135 et 160 sous 11 mm. 70 gr. d'un liquide verdâtre et mobile (environ 33 0/0 du rendement théorique) constitué par de l'*o*-heptoylphénol à peu près pur.

Entre 160 et 220° distille un produit qui cristallise aussitôt dans le ballon récepteur. On en obtient 96 gr. (soit 46 0/0 du rendement théorique), c'est le paraheptoylphénol, encore souillé par un peu d'isomère ortho dont on le débarrasse facilement par un simple lavage à l'éther de pétrole.

L'isomère para étant fort peu soluble dans ce solvant nous avons mis à profit cette particularité dans une 2e opération.

Le produit brut, total, débarrassé de la majeure partie de son solvant est traité par 500 cc. d'éther léger de pétrole, on recueille 88 gr. d'un précipité cristallin blanc constitué par l'isomère para pur. La perte subie n'est que de 6 0/0 par rapport au rendement du premier procédé d'extraction, et cette faible quantité est aisément récupérée lors du fractionnement de l'isomère ortho.

Synthèse des oxycétones en absence de solvant.

On introduit dans un ballon de 2 litres, d'abord 94 gr. (1 mol.) de phénol, ensuite 133 gr. de chlorure d'aluminium anhydre (1 mol.) finement pulvérisé (15) puis on mélange intimement les deux pro-

(14) Il est indispensable d'opérer à basse température, sans quoi le phénol réagirait sur le chlorure d'aluminium pour donner nn complexe insoluble gênant par la suite la réaction. Si on omet cette précaution et si on laisse la température s'élever, il se déclanche une réaction d'allure très vive entre le nitrobenzène et le complexe aluminique, qui aboutit à une masse charbonneuse.

(15) Les rendements sont considérablement influencés par la qualité du chlorure d'aluminium employé. Le commerce fournit aujourd'hui

duits en imprimant à la masse un mouvement de rotation énergique. Ceci fait, on adapte rapidement au ballon un réfrigérant ascendant muni d'une ampoule à brome de grande capacité, et on place l'appareil ainsi monté sur un bain d'huile à 100° pendant un quart d'heure environ.

Au bout de ce temps il s'est dégagé une molécule d'acide chlorhydrique et le phénate chloroaluminique formé se présente sous forme d'une masse homogène semifluide.

Sur cette dernière, maintenue toujours à une température voisine de 100°, on fait couler à l'aide de l'ampoule à brome, une molécule de chlorure d'acide. Il se produit une réaction vive avec dégagement d'acide chlorhydrique et liquéfaction de la masse. On a soin, pendant toute la durée de cette opération, d'agiter le ballon, dans le but d'étendre le chlorure d'acide sur toute la surface du complexe d'aluminium. Nous avons observé que la réaction est plus complète quand elle est menée à vive allure, aussi la durée d'introduction du chlorure d'acide ne doit-elle pas dépasser un quart d'heure.

Après avoir ajouté la totalité du chlorure d'acide, on continue d'agiter la masse semifluide pour éviter la formation de grumeaux qui ne réagissent que très lentement, puis on chauffe le bain d'huile une heure à 125-130°. Par refroidissement on obtient au fond du ballon une résine brunâtre ressemblant à de la colophane. Le chlorure d'aluminium engagé dans une combinaison complexe avec les oxycétones formées (16) a perdu ses propriétés agressives envers l'eau, aussi la décomposition de la masse vitreuse doit-elle se faire à l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique.

Dans ces conditions, le mélange des cétones vient se rassembler à la surface de l'eau, sous forme d'une huile fortement teintée.

On siphonne la couche aqueuse et on lave la masse huileuse deux fois à l'eau chaude, dans le ballon même. On introduit le produit ainsi débarrassé d'aluminium dans un appareil à distiller et on fractionne finalement sous pression réduite.

Les rendements en produit brut (mélange des isomères ortho et para) oscillent entre 80 et 90 0/0 de la théorie. L'isomère ortho prédomine, en général, avec un pourcentage de 45 à 60, contre 30 à 40 0/0 pour le dérivé para substitué.

Nous avons constaté, en outre, la présence d'une très faible proportion de produit disubstitué ortho-para. On retire ce dernier corps de l'éther de pétrole ayant servi à la purification de l'isomère para.

un chlorure pulvérisé, tout à fait blanc, auquel il convient de donner la préférence.

Sa conservation étant toutefois difficile, en raison de la pression qu'il développe dans les récipients, nous conseillons de boucher ceux-ci avec des bouchons de caoutchouc munis de soupapes à mercure.

(16) On sait, d'après les travaux de PFEIFFER (*D. ch. G.*, t. **44**, p. 2653), que les orthoxycétones aromatiques fournissent avec certains chlorures métalliques, des complexes ayant l'aspect des laques.

Réduction de l'O-octoylphénol en o-octylphénol en présence d'acide acétique.

500 gr. de zinc en grenailles sont dégraissés à l'aide d'éther de pétrole, séchés à l'air, puis décapés par l'acide chlorhydrique dilué.

Le métal est amalgamé par un contact de 3 heures avec 600 cc. d'une solutiou de chlorure mercurique à 4 0/0. On décante l'eau surnageante, puis on place la grenaille dans un ballon de 3 litres. avec 750 gr. d'acide acétique et 750 gr. d'acide chlorhydrique fumant ordinaire puis 220 gr. d'orthooctoylphénol (1 molécule).

Après 20 heures d'ébullition à reflux, on laisse refroidir, on décante la couche liquide surnageante, qui est devenue incolore, on étend d'eau la liqueur acétique, on l'épuise avec un peu de benzène, qu'on ajoute au phénol décanté, et on distille sous pression réduite.

On recueille 165 gr. d'octylphénol pur ($Eb_{11} = 160\text{-}162°$) soit 80 0/0 du Rendement théorique.

Pendant l'exécution du présent travail, plusieurs des corps qui font l'objet de notre étude, ont été décrits par Coulthard (17). Comme certaines constantes physiques trouvées dans la littérature ne concordent pas pleinement avec les nôtres, nous croyons utile de reprendre ci-après la description complète des corps de la série, ainsi que des dérivés cristallisés que nous avons préparés dans un but de purification, d'analyse et d'identification : benzoates, semicarbazones, acides phénoxyacétiques.

A. Oxy-cétones.



Isomère Ortho (17). R^t 45 0/0, liquide mobile, verdâtre, $Eb_9 = 119°$; F. 10°,5-10°,6; $D_{24} = 1,0683$; $n_D^{25,5} = 1,5375$.

Semicarbazone. Crist. incolores (alcool), F. 192-193° (capillaire).

Analyse (18). — Subst., 0gr,2148; SO^4H^2 $n/10$, 9cc,65. — Trouvé : N 0/0, 6,29. — Calculé pour $C^{11}H^{15}O^2N^3$: 6,33.

Isomère para (17). R^t 30 0/0. Solide blanc sol. dans les solv. organiques.

Crist. dans le benzène F. 91°-91°,5; distille à 187-188° sous 9 mm.

Benzoate. Aig. incolores (alcool) F. 107-107°,5.



Isomère ortho. R^t 56 0/0, liquide mobile, verdâtre, distillant à 130 sous 10 mm.; reste liquide malgré un long séjour à — 18°; $D_{24} = 1,0435$; $n_D^{25,5} = 1,5309$.

(17) Coulthard, Marshall, Pyman, *loc. cit.*

(18) Dosage de l'azote d'après Veibel, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1927, t. 41, p. 1410.

Analyse (micro Liebig). — Subst., $3^{mgr},125$; CO^2, $8^{mgr},478$; H^2O, 2,245. — Trouvé : C 0/0, 73,98; H 0/0, 8,04. —Calculé pour $C^{11}H^{14}O^2$: C 0/0, 74,12; H 0/0. 7,92.

Semicarbazone. Crist. incolores (alcool), F. 204-204°,5 (capillaire).

Analyse. — Subst., $0^{gr},2723$; $SO^4H^2 n/10$ $11^{cc},45$. — Trouvé : N 0/0, 5,87. — Calculé pour $C^{12}H^{17}O^2N^3$: 5,88.

Isomère para (17). R^t 29 0/0. Solide incolore, fusible (éther de pétrole) 63°; $Eb_{10} = 197°,5-198°,5$.

Benzoate. Crist. incolores (alcool alsolu) F. 92°.



N-caproylphénols $C^6H^4<^{OH}_{CO-(CH^2)^4CH^3}$

Isomère ortho (17). — R^t 56 0/0, liquide mobile, verdâtre $Eb_{10} = 142-143°$; F. 17°,2-17°,4 ; $D_{24} = 1,0260$; $n_D^{25,5} = 1,5254$.

Semicarbazone. Crist. incolores (alcool) F. 179° (bain de mercure).

Analyse. — Subst., $0^{gr},4064$; $SO^4H^2 n/10$ $16^{cc},2$. Trouvé : N 0/0, 5,58. — Calculé pour $C^{13}H^{19}O^2N^3$: 5,62.

Isomère para (17). R^t 34 0/0. Solide incolore, F. 61° (benzène + éther de pétrole) $Fb_{10} = 207-208°$.

Benzoate. Aig. incol. (alcool absolu), F. 105°,5.



N-heptoylphénols $C^6H^4<^{OH}_{CO-(CH^2)^5.CH^3}$

Isomère Ortho (17). R^t 48 0/0, liquide verdâtre, $Eb_{10} = 155-156°$; F. 9°,8 ; $D_{24} = 1,0110$, $n_D^{25,5} = 1,5209$.

Semicarbazone. Crist. incolores (alcool), F. 162°. (Bain de mercure).

Analyse. — Subst., $0^{gr},3652$; $SO^4H^7 n/10$ $13^{cc},9$. — Trouvé : N 0/0, 5,32. —Calculé pour $C^{14}H^{21}O^2N^3$: N/3 0/0, 5,32.

Isomère Para (17). R^t 41 0/0, solide blanc, crist. dans le benzène, F. 91°, 91°,5 (le point de fusion de ce corps est identique avec celui du parabutyrylphénol, toutefois le mélange des deux cétones par parties égales, entraîne une dépression du point de fusion de 20° environ).

Benzoate. Crist. incolores, F. 96°,5-97° (alcool).

Acétate. — Obtenu par une heure d'ébullition avec l'anhydride acétique en présence d'une goutte de SO^4H^2. On le purifie par redissolution dans l'éther et lavage à la soude diluée. Solide incolore, crist. dans l'éther de pétrole en tablettes brillantes, F. 46°,5, $Eb_9 = 194-195°$.



N-Octoylphénols $C^6H^4<^{OH}_{CO-(CH^2)^6CH^3}$

Isomère ortho. R^t 45 0/0, corps verdâtre, $Eb_{11} = 169-170°$; cristallise aisément et fond à 22°,3; $D_{24} = 0,9989$; $n_D^{23,5} = 1,5169$.

Analyse (micro Liebig). — Subst., $4^{mgr},562$; CO^2, 12,740; H^2O, 3,796. — Trouvé : C 0/0, 76,15; H 0/0, 9,29. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$: C 0/0, 76,31 ; H 0/0, 9,16.

Semicarbazone. Crist. incol. (alcool), F. 157-158° (bain de mercure).

Analyse. — Subst., 0,2613; SO^4H^2 *n*/10 9cc,45. — Trouvé : N 0/0. 5,06. — Calculé pour $C^{15}H^{23}O^2N^3$: N/3 0/0, 5,05.

Isomère Para. — Rt 38 0/0, très soluble dans la plupart des solvants. Crist. dans l'éther de pétrole léger en tables incolores, F. 62° ; Eb_{10} = 224-225°.

Analyse (micro Liebig). — Subst., 5mgr,422 ; CO^2, 15,166 ; H^2O, 4,470. — Trouvé : C 0/0, 76,26 ; H 0/0, 9,22. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$: C 0/0, 76,31 ; H 0/0, 9,16.

Benzoate. — Crist. incol., F. 107-108° (alcool).



N-Nonoylphénols $C^6H^4<^{OH}_{CO-(CH^2)^7CH^3}$

Isomère Ortho. Rt 55 0/0. Gros crist. fondant à 18°,4, distillant à 183 sous 10 mm. très solubles dans les solvants organiques, même l'éther de pétrole ; D_{24} = 0,9887 ; $n_D^{25,5}$ = 1,5139.

Analyse. — Subst., 2mgr,256 ; CO^2, 6,347 ; H^2O, 1,854. — Trouvé : C 0/0, 76,72 ; H 0/0, 9,62. — Calculé pour $C^{15}H^{22}O^2$: C 0/0, 76,86 ; H 0/0, 9,47.

Semicarbazone. Crist incol., F. 164 (bain de mercure).

Analyse. — Subst., 0,1958; SO^4H^2*n*/10 6cc,75. — Trouvé : N 0/0, 4,82. — Calculé pour $C^{16}H^{25}O^2N^3$: N/3 0/0, 4,81.

Isomère para. Rt 35 0/0. Cristallise dans l'éther de pétrole léger en prismes rectangulaires incolores F. 54°,5 très solubles dans les solvants usuels et distille à 232° sous 10 mm.

Analyse. — Subst., 5mgr,999 ; CO^2, 16,851 ; H^2O, 5,121. — Trouvé : C 0/0, 76,60 ; H 0/0, 9,55. — Calculé pour $C^{15}H^{22}O^2$: C 0/0, 76,86 ; H 0/0, 9,47.

Benzoate. Crist. incolores, F. 99°,8 (alcool absolu).

B. Alcoylphénols.



N-butyl-phénol $C^6H^4<^{OH}_{(CH^2)^3.CH^3}$

Isomère Ortho. Rendement de la réduction : 83 0/0 (en prés. d'acide acétique) liquide incolore ayant une faible odeur de créosote, Eb_{10} = 109°,5-110° ; D_{23} = 0,9774 ; $n_D^{25,5}$ = 1,5180.

Acide phénoxyacétique. Aig. incol. F. 105°,5 (éther de pétrole).

Isomère Para. Rt 86 0/0 (sans acide acétique). Cristallise aisément et fond à 22° ; $n_D^{25,5}$ = 1,5165 ; $n_D^{45,5}$ = 1,5082.

Benzoate. Cristallise en aiguilles fondant à 27°.



N-Pentylphénols $C^6H^4<^{OH}_{(CH^2)^4CH^3}$

Isomère ortho. — Rt 72 0/0 (en prés. d'acide acétique) : liquide incolore et inodore à froid, incristallisable à — 20° ; D_{23} = 0,9655 ; $n_D^{25,5}$ = 1,5132.

Acide phénoxyacétique. Crist. de l'éther de pétrole en aig. soyeuses, F. 77°-77°,5.

Isomère para. Rt 79 0/0. Corps blanc, inodore, F. 23, très soluble

dans les solvants organiques, sauf l'éther de pétrole à froid, $Eb_{10} = 134\text{-}136°$; $n_D^{25,5} = 1{,}5119$; $n_D^{15,5} = 1{,}5038$.

Benzoate. Crist. dans l'alcool absolu en fines paillettes, F. 51°-51°,5.



Isomère ortho. R^t 80 0/0 (en présence d'acide acétique) ; F. — 2° ; $Eb_{10} = 135\text{-}136°$; $D_{23} = 0{,}9524$; $n_D^{25,5} = 1{,}5089$.

Acide phénoxyacétique. Aig. inc. crist. dans l'éther de pétrole, F. 89°,5-90°. — Titrage acidimétrique dans l'alcool, en présence de phtaléine : Subst., 0,1681 trouve $7^{cc},1$ NaOH $n/10$; calculé pour $C^{14}H^{20}O^3$: $7^{cc},1$.

Isomère para (17). — R^t 77 0/0 ; solide incolore F. 28° ; $Eb_{10} = 146\text{-}147°$; $n_D^{15,5} = 1{,}4996$.

Benzoate. Très soluble dans les solvants, F. 26°,5.



Isomère ortho (17). R^t 90 0/0 (ac. acétique) ; liquide incolore, $Eb_{10} = 147\text{-}148°$; F. + 3° ; $D_{23} = 0{,}9432$; $n_D^{25,5} = 1{,}5058$.

Acide phénoxyacétique. Crist. incol. (éther de pétrole), F. 71°,5. — Titrage acidimétrique : P. M. trouvé : 252. — Calculé : 250.

Isomère para (17). R^t 73 0/0. Solide incolore $Eb_9 = 157°$; F. 26°, très soluble dans les solvants, $n_D^{15,5} = 1{,}4969$.

Benzoate. — F. 40°,5–41° (alcool).



Isomère ortho. R^t 79 0/0. Corps blanc, F. 18°-18°,5 ; $Eb_{11} = 160\text{-}162°$; $D_{23} = 0{,}9362$; $n_D^{25,5} = 1{,}5029$.

Acide phénoxyacétique. Aig. soyeuses, F. 88°-88°,5. — Titrage acidimétrique : Subst., 0,3170, exige $12^{cc},0$ NaOH $n/10$. — Trouvé : 11,9.

Isomère para. — R^t 85 0/0. Solide blanc, F. 41-42° ; $Eb_{10} = 169°$; $n_D^{15,5} = 1{,}4938$.

Benzoate (alcool). F. 40°,5.



Isomère ortho. R^t 85 0/0. $Eb_{13} = 176\text{-}177°$; F. 19°,5 ; $D_{23} = 0{,}9309$; $n_D^{25,5} = 1{,}5005$.

Acide phénoxyacétique. Crist. inc., F. 75°,5 (éther de pétrole). — Titrage acidimétrique : Subst., 0,1651. — Trouvé : NaOH $n/10$ $5^{cc},8$. Calculé : 5,9.

Isomère para. R^t 80 0/0. Solide blanc, F. 42°,5 ; $Eb_{10} = 180\text{-}181°$, très soluble dans les solvants organiques, $n_D^{15,5} = 1{,}4920$.

Benzoate. F. 36°,2 (alcool).

Alcoylphénols	Points d'ébullition	Points de fusion	Densités	Indices de réfraction à 25°5	Points de fusion des benzoates	Indices de réfraction à 45°6	Points de fusion des acides phénoxyacétiques
o-n-Butylphénol......	Eb_{10} = 109,5-110°	Reste liquide à 20°	D_{23} = 0,9774	1,5180	"	"	105°5
p-n-Butylphénol......	Eb_{11} = 125-126°	22°	"	1,5165	27°	1,5082	"
o-n-Pentylphénol.....	Eb_{10} = 122-124°	Reste liquide à 20°	D_{24} = 0,9635	1,5132	"	"	77-77°5
p-n-Pentylphénol.....	Eb_{10} = 134-136°	+ 23°	"	1,5119	51-51°5	1,5038	"
o-n-Hexylphénol......	Eb_{10} = 135-136°	Point de solidification — 2°	D_{24} = 0,9524	1,5089	"	"	89,5-90°
p-n-Hexylphénol......	Eb_{10} = 146-147°	+ 28°	"	"	26°5	1,4996	"
o-n-Heptylphénol.....	Eb_{10} = 147-148°	+ 2 à + 3°	D_{23} = 0,9432	1,5058	"	"	71°5
p-n-Heptylphénol.....	Eb_{9} = 157°	+ 26°	"	"	40,5-41°	1,4969	"
o-n-Octylphénol......	Eb_{11} = 160-162°	+ 18 à + 18°5	D_{23} = 0,9362	1,5029	"	"	88-88°5
p-n-Octylphénol......	Eb_{10} = 169°	Point de solidification + 41 à 42°	"	"	40°5	1,4938	"
o-n-Nonylphénol.....	Eb_{11} = 176-177°	+ 19 à 20°	D_{24} = 0,9309	1,5005	"	"	75°5
p-n-Nonylphénol.....	Eb_{10} = 180-181°	Point de solidification + 42°5	"	"	36°2	1,4920	"

Acylphénols	Points d'ébullition	Points de fusion	Densités	Indices de réfraction à 25°5	Points de fusion des benzoates	Points de fusion des semicarbazones
o-*n*-Butyrylphénol....	Eb_9 = 119°	10,5-10°6	D_{24} — 1,0683	1,5375	»	192-193° Capillaire
p-*n*-Butyrylphénol....	Eb_9 = 187-188°	91-91°5	»	»	107-107°5	»
o-*n*-Valérylphénol.....	Eb_{10} = 130°	Reste liquide à — 12°	D_{24} — 1,0435	1,5309	»	204-205° Capillaire
p-*n*-Valérylphénol....	Eb_{10} = 197,5-198°5	63°	»	»	92°	»
o-*n*-Caproylphénol....	Eb_{10} = 142-143°	17,2-17°4	D_{24} — 1,0260	1,5254	»	179° Bain de mercure
p-*n*-Caproylphénol....	Eb_{10} = 207-208°	61°	»	»	105°5	»
o-*n*-Heptoylphénol....	Eb_{10} = 155-156°	9°8	D_{24} — 1,0110	1,5209	»	162° Bain de mercure
p-*n*-Heptoylphénol....	Eb_9 = 214°	91-91°5	»	»	96,5-97°	»
o-*n*-Octoylphénol.....	Eb_{11} = 169-170°	22°3	D_{24} — 0,9989	1,5169	»	157-158° Bain de mercure
p-*n*-Octoylphénol.....	Eb_{10} = 242-225°	62°	»	»	107-108°	»
o-*n*-Nonoylphénol.....	Eb_{10} = 180°	18°4	D_{24} — 0,9887	1,5139	»	164° Bain de mercure
p-*n*-Nonoylphénol.....	Eb_{10} = 232°	54°5	»	»	99,8-100°	»

Résumé.

Nous avons trouvé que la méthode de choix pour l'obtention des oxycétones aromatiques, consistait à faire réagir les chlorures d'acides sur le phénol libre, en présence de la quantité moléculaire de chlorure d'aluminium, sans emploi de solvant.

L'opération se conduit en deux temps : préparation préalable d'un phénolate chloroaluminique Ar-O-$AlCl^2$, sur lequel on fait réagir, sans précautions, le chlorure d'acide.

Les orthoxycétones sont ainsi obtenues d'une manière prédominante.

En outre, nous avons observé que la réduction de ces derniers corps, selon Clemmensen, est considérablement facilitée par le travail dans un milieu riche en acide acétique.

Nous avons préparé tous les termes des ortho et paraoxycétones à chaînes normales, de C^4 à C^9, leurs produits de réduction : les alcoylphénols et une série de dérivés cristallisés permettant leur caractérisation.

Nous résumons, dans un tableau annexé à ce mémoire, toutes les constantes physiques que nous avons trouvées.

N° 103. — Méthode de préparation de dérivés β-naphtaléniques; par A. BARBOT.

(11.7.1930.)

Au cours d'un travail que j'avais entrepris les années précédentes dans la série β-naphtalénique, j'ai eu l'occasion de constater combien l'obtention des matières premières était, dans cette série, une opération laborieuse. J'ai donc été conduit à étudier une méthode simple de préparation de ces dérivés. Ce sont les résultats de cette étude que je décrirai dans le présent mémoire.

Parmi les méthodes jusqu'ici décrites, deux sont à retenir. La plus simple consiste à appliquer au naphtalène la méthode de Friedel et Crafts. On peut ainsi obtenir les carbures et les cétones. Les carbures obtenus sont des dérivés β, mais le rendement est très mauvais. On l'améliore un peu en substituant au chlorure d'aluminium, le bromure. L'éthylnaphtalène peut ainsi s'obtenir avec un rendement d'environ 12 0/0.

Pour les cétones, la réaction de Friedel et Crafts donne à la fois le dérivé β et le dérivé α. La séparation des deux formes peut s'effectuer par cristallisation fractionnée des picrates suivant la méthode déjà ancienne indiquée par Rousset (1). Un grand nombre de techniques ont été proposées, dans le but d'orienter la substitution de β, aucune n'est spécifique.

Une méthode de préparation des carbures β a été décrite par MM. Darzens et Rost (2), elle consiste à réduire les cétones β par

(1) Rousset, *Bull.* (3), t. 15, p. 59.
(2) Darzens et Rost, *C. R.*, t. 146, p. 934.

l'hydrogène sur le nickel réduit. Cette méthode exige la possession des cétones β.

L'expérience m'ayant montré que la substitution par la réaction de Friedel-Crafts dans la tétraline, s'effectue uniquement en β, j'ai pensé que la déshydrogénation des dérivés correspondants de la tétraline, d'une obtention plus facile, pourrait constituer une méthode de préparation des dérivés β-naphtaléniques.

La condensation au chlorure d'aluminium avait déjà été appliquée à la tétraline par Hesse (3) et Scharwin (4), qui ont obtenu l'acétyl et la benzoyltétraline, et par Bœdtker et Rambech (5), qui ont ainsi préparé les éthyl-, isopropyl-, tert.-butyl- et tert.-amyltétraline.

Ces auteurs ont admis que la substitution pour les cétones comme pour les carbures, portait en β. Ce que j'ai vérifié être exact.

L'emploi du chlorure d'aluminium fournit ces carbures avec de mauvais rendements, surtout pour les 1ers termes. L'emploi du bromure d'aluminium anhydre au lieu du chlorure, permet d'améliorer suffisamment la méthode pour qu'elle puisse être préparative.

La déshydrogénation des composés tétrahydronaphtaléniques a été effectuée par chauffage avec du soufre, procédé simple qui donne des rendements satisfaisants.

Partie expérimentale.

I. — *Carbures.*

β-*Méthyltétrahydronaphtalène.* — MM. Bœdtker et Rambech, dans le travail précité, ont montré que ce carbure ne se formait pas par action du chlorure d'aluminium et du chlorure de méthyle sur la tétraline. Avec le bromure d'aluminium l'obtention de ce corps est possible quoique avec un mauvais rendement.

Le bromure de méthyle étant gazeux, j'ai utilisé pour la préparation de ce carbure le dispositif suivant :

La solution rouge de bromure d'Al (12 gr.) dans la tétraline sèche (100 gr.) est placée dans un ballon de deux litres à col court. Ce ballon est muni d'un bouchon portant : 1° un tube de départ pour HBr dégagé et l'excès de CH^3Br; 2° Un thermomètre; 3° Un joint à mercure.

Par ce joint à mercure pénètre un agitateur en forme de large spatule recourbée, constituée par un tube de verre aplati portant sur sa pale unique une rangée de petits trous (fig. 1).

Le bromure de méthyle arrive par le centre de cet agitateur, au moyen d'un second joint à mercure situé à la partie supérieure, et sort par les petits orifices à travers la tétraline agitée.

On peut aussi utiliser un agitateur de Witt à axe creux (fig. 2).

(3) *D. Ch. G.*, 1920, t. 43, p. 1645.
(4) *D. Ch. G.*, t. 35, p. 2511.
(5) *Bull.*, 1924, t. 35, p. 633.

Le résidu (80 gr.) contient une fraction importante : $Eb_9 = 219°$ qui sera décrite ultérieurement.

β-*Ethylnaphtalène.* — On introduit dans la jaquette thermostatique : β éthyltétraline 40 gr., soufre, 16 gr. Après 3 à 4 h. de chauffage à 218-220°, le dégagement de H^2S est terminé. Le résidu additionné de soude à 20 0/0 est entraîné à la vapeur. Après décantation et distillation on obtient 27 gr. de carbure $Eb_{10} = 117-118°$ soit 69 0/0. Ce carbure se solidifie par refroidissement dans le chlorure de méthyle. Il fournit en outre un picrate fondant à 72-73°.

β-*Isopropyltétrahydronaphtalène.* — 396 gr. de tétraline (3 mol.), 12 gr. de bromure d'Al anhydre, sont maintenus à 120-130°. On ajoute en 40 heures 123 gr. de bromure d'isopropyle. Il s'est alors dégagé 60 gr. de HBr (théorie 81). Après le traitement habituel, on obtient 58 gr. d'isopropyltétraline bouillant à 124-126° sous 13 mm., soit 37 0/0. Avec le chlorure d'aluminium, le rendement n'aurait été que de 20 0/0. On récupère en outre 210 gr. de tétraline. Du résidu, on peut extraire 31 gr. du composé déjà cité de E 219 9.

β-*Isopropylnaphtalène.* — La technique employée pour l'éthylnaphtalène appliquée à 58 gr. du carbure précédent. 19gr,2 de soufre a permis d'obtenir 41 gr. d'isopropylnaphtalène bouillant à 129-130° sous 14 mm. de pression, soit 72 5 0/0. Ce carbure fournit un picrate fondant à 89-90°. C'est bien le β-isopropylnaphtalène.

β-*Tert. butyltétrahydronaphtaléne.* — 282 gr. de tétraline, 89 gr. de bromure d'aluminium anhydre et 137 gr. de bromure de butyle tertiaire ont donné 132 gr. de butyltétraline bouillant à 129° sous (11 mm., soit 70 0/0 du rendement théorique (avec $AlCl^3$: 24.5 0/0).

β-*Tert. butylnaphtalène.* — 94 gr. du carbure ci-dessus et 32 gr. de soufre ont donné 64gr,5 de β-tert. butylnaphtalène soit 70 0/0. Ce carbure fournit un picrate fondant à 102-103°. Wegscheider indique 96° comme P. F. du picrate d'un carbure préparé à partir du chlorure d'isobutyle (7).

II. — *Cétones.*

L'expérience m'a montré que le groupement cétonique résiste bien à l'action du soufre à 200°. J'ai vérifié d'autre part que la réaction de Friedel-Crafts fournit uniquement l'isomère β, tout au moins jusqu'aux propylcétones.

β-*Méthyltétrahydronaphtylcétone.* — Cette cétone a déjà été préparée par Hesse et Scharwin, par action du chlorure d'acétyle sur la tétraline en présence de chlorure d'aluminium. Le rendement est d'après ces auteurs, de 90 0/0.

La cétone obtenue bout à 161° sous 16 mm. Sa semicarbazone F. 257-258°. Hesse indique 182° sous 20 mm., comme point d'ébullition et 234-235° comme point de fusion de la semicarbazone.

β-*Méthylnaphtylcétone.* — 100 gr. de cétone tétrahydronaphtalénique furent chauffés avec 37 gr. de soufre à 220° jusqu'à cessation du dégagement de H^2S (3 heures). La cétone brute est soumise à l'ébullition pendant 20 minutes avec une solution de soude à 10 0/0.

(7) Wegscheider, *M.*, t. 5, p. 239.

rassemblée au benzène, séchée et distillée. La cétone passe à 171-173° sous 17 mm., elle se solidifie, poids 70gr,5 soit 71 0/0.

Cette cétone fond à 52°. Après cristallisation, son oxime fond à 142°, point de fusion indiqué par Rousset. Sa semicarbazone fond à 234-235°, comme l'indique M. Darzens, c'est donc bien la cétone β.

Les eaux-mères de cristallisation de cette cétone. converties en oxime ou en semicarbazone, fournissent les mêmes dérivés que précédemment. Donc, les impuretés que peut contenir la cétone β ne sont pas constituées par la forme α.

β-*Ethyltétrahydronaphtylcétone.* — Pour la commodité de la manipulation, la préparation de ces cétones a été effectuée en faisant tomber peu à peu le mélange équimoléculaire de chlorure d'acide et de tétraline sur la quantité théorique de chlorure d'aluminium brut, commercial, placé sous une couche de CS^2. On termine en chauffant plusieurs heures au bain-marie.

Dans une expérience, à partir de 135 gr. de tétraline et 92 gr. de chlorure de propionyle, on a obtenu, suivant la technique classique, 86 gr. de cétone bouillant à 163-164° sous 12 mm., soit un rendement de 46 0/0. Les constantes de cette cétone sont les suivantes :

$$Eb_{17} = 169°;\ d_{23}^{23} = 1{,}033;\ n_D^{23} = 1{,}550.$$

Rm. observée : 58; calculée : 56.7.

L'exaltation de la réfraction moléculaire est élevée.

La semicarbazone se forme facilement, après recrist. dans l'alcool, elle fond à 224-225°.

β-*Ethylnaphtylcétone.* — 18gr,8 de β-éthyltétrahydronaphtylcétone sont chauffés avec 6gr,4 de soufre à 220°. Après 3 heures, il s'est dégagé 6 gr. de H^2S. La cétone est soumise 20 m. à l'ébull. avec de la soude diluée, lavée, rassemblée au benzène, fractionnée. Il passe 13gr,5 à 181-183° sous 18 mm. soit 71.7 0/0 du rendement théorique. La cétone se solidifie par refroidissement. Recristallisée dans l'alcool elle fond à 58-59°. C'est bien la cétone β.

Oxime. — Les résidus de cristallisation de cette cétone (4 gr.) furent convertis en oxime par chauffage au B.-M. avec 4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 10 cc. d'eau, 10 cc. de soude à 40 0/0 et 30 cc. d'alcool. Le sel de Na de l'oxime est redissous dans l'eau, décomposé par HCl dilué, l'oxime après cristallisation dans l'alcool fond à 131-132°. C'est donc bien encore l'oxime de la cétone β (F. indiqué 133°).

Semicarbazone : elle fond à 190-191°.

β-*Propyltétrahydrodaphtylcétone.* — De 264 gr. de tétraline, 53gr,5 de chlorure de butyryle normal et 67 gr. de $AlCl^3$ sous le sulfure de carbone, on obtient 50 gr. de cétone $Eb_{18} = 176$-179°, soit 50 0/0 du rendement théorique. Ses constantes sont :

$$Eb_{18} = 178°;\ d_{23}^{23} = 1{,}030;\ n_D^{23} = 1{,}5460.$$

Rm. observée : 62.1 ; calculée : 61.3.

On observe encore une exaltation.

La semicarbazone de cette cétone fond à 172-173°.

β-*Propylnaphtylcétone.* — 20gr,5 de la cétone hydroaromatique et 6gr,4 de soufre, ont libéré en 2 h. 30 m., 5gr,9 de H^2S. La cétone

traitée comme précédemment distille à 184-185° sons 16 mm. et se solidifie. Poids 14 gr., soit 72°. Recristallisée dans l'alcool elle fond à 52°. C'est bien encore la cétone β.

Oxime. — Les queues de cristallisation de cette cétone furent oximées comme précédemment. L'oxime fond d'emblée à 86° ou à 89° après recristallisation. C'est le point de fusion indiqué. Les eaux-mères de la cristallisation de l'oxime, évaporées, abandonnent un produit liquide. C'est peut-être un peu de l'oxime a que Rousset décrit comme étant liquide, ou plutôt un mélange d'oximes des propyl- et isopropyl-cétones provenant d'impuretés du chlorure de butyryle employé. La quantité en est faible.

β-Isopropyltétrahydronaphtylcétone. — de 400 gr. de tétraline, 150 gr. de AlCl et 117 gr. de chlorure d'isobutyryle on a obtenu 130 gr. de cétone passant à 164-167° sous 11 mm., soit 54 0/0. Liquide incolore à odeur faible de résine. Ses constantes sont :

$$\text{Eb.} = 163° \text{ sous } 11 \text{ mm.}; \; d_{23}^{23} = 1{,}025; \; n_D^{23} = 1{,}5414.$$
$$\text{Rm. observé} : 62.2; \text{ calculé} : 61.3; \text{ exaltation} : 0{,}8.$$

Une exaltation semblable de la réfraction moléculaire a été observée par Bœdker et Rambech (8) sur les β-alcoyltétralines. Il n'est pas surprenant que la présence du carbonyle augmente encore cette exaltation.

β-Isopropylnaphtylcétone. — La déshydrogénation de la cétone correspondante (40gr,4) par le soufre (6gr,4) a fourni, après le traitement habituel 32gr,5 de cétone distillant à 180–181° sous 18 mm., soit 71,4 0/0 du rendement théorique. Son oxime fond à 121–122°. C'est bien le point de fusion indiqué par Rousset.

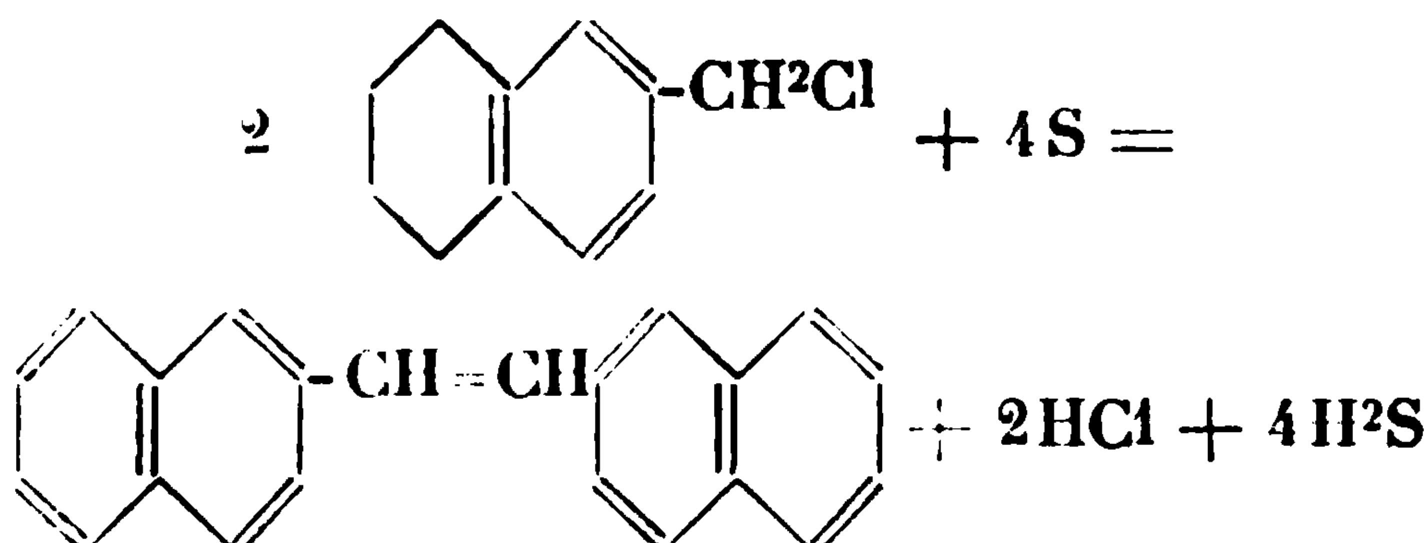
La β-tétrahydronaphtylphénylcétone, déjà préparée par Hesse et Scharwin, déshydrogénée, fournit la β-naphtylphénylcétone (Rt 73 0/0) fondant à 81°. Cette cétone est identique au produit obtenu par oxydation chromique du β-benzylnaphtalène.

III. — *Autres dérivés.*

L'orientation des groupements substituants étant la même que dans la série benzénique, j'avais cru que les méthodes de Blanc (action de $CH^2O + HCl$ en présence de $ZnCl^2$) ou de Sommelet ($CH^3.O.CH^2Cl$ en présence de $SnCl^4$) conduiraient aussi à un dérivé β. La tétraline revêt, en présence de ces catalyseurs, les deux caractères naphtalénique et benzénique et le chlorure $C^{10}H^{11}CH^2Cl$ obtenu est un mélange des deux formes α et β. Le chlorure de tétrahydroménaphtyle qu'on peut obtenir facilement par ces méthodes (Rt 60 (9) et 40 0/0), distille sans palier net à 137-140° sous 13 mm. Par refroidissement à —23°, il devient épais mais reste liquide. Ces chlorures de tétrahydroménaphtyle ont été préparés par Braun et ses collaborateurs (10). Selon ces auteurs, le chlorure

(8) *Bull.* (4), t. 35, p. 633.
(9) Pour la méthode de Blanc, l'appareil décrit pour la méthyltétraline avec agitateur de Witt a été employé.
(10) Braun, H. Grubbr et Kirschbaum, B. 55.3664.74.

α est solide F. 50-51°, le chlorure β liquide ne put être solidifié. L'éther oxyde éthylique qu'on peut en faire dériver par action d'une solution d'éthylate de sodium (R[t] 90 0/0) passe à 132-138° sous 11 mm., sans séparation possible. Ces deux composés se décomposent à la déshydrogénation en conduisant vraisemblablement au naphtostilbène. Par exemple pour le chlorure β on aurait :



L'étude de cette réaction n'a pas été poursuivie. Le chlorure employé n'étant pas un corps pur, pouvait conduire aux 3-naphtostilbènes α.α, α.β, β.β.

La séparation des formes α et β peut être effectuée sur le *nitrile*. Le nitrile β décrit également par Braun est liquide, le dérivé α solide F. 70°. Ces nitriles se laissent déshydrogéner sans décomposition (R[t] 50 0/0). On a pu aussi préparer du nitrile β-naphtoïque fondant à 81°.

Appendice. — *α.δ-Diphénylbutane.*

Au cours de la préparation des alcoyl β-tétrahydronaphtalènes, Bœdtker et Rambech ont toujours observé, en employant le chlorure d'aluminium, la formation de benzène, d'octohydrophénanthrène et d'octohydroanthracène. Ils indiquent que cette réaction a déjà été signalée par Schröter, qui a formule :



$$4.C^{10}H^{12} = 2C^{14}H^{18} + 2C^{6}H^{6}$$

Or j'ai remarqué qu'en employant le bromure d'aluminium et en opérant à basse température, cette réaction ne se manifestait pratiquement pas, mais qu'en revanche on retrouvait dans les résidus des quantités importantes du corps bouillant à 219° sous 9 mm.

Ayant constaté que ce composé est dimère de la tétraline, et que, chauffé avec du chlorure d'aluminium, il dégageait du benzène, j'ai été amené, en 1927-28 à étudier sa constitution et le mécanisme de formation des octohydroanthracène et octohydrophénanthrène. Il me fut alors facile, avec la formule, de trouver dans la littérature, un travail de Schröter (11) sur le même sujet.

Nos résultats sont parfaitement concordants.

Cette étude m'ayant conduit à une préparation simple du diphénylbutane, et de ses homologues, je la décrirai sommairement.

Les considérations précédentes m'ont conduit à formuler la réaction de Schröter :



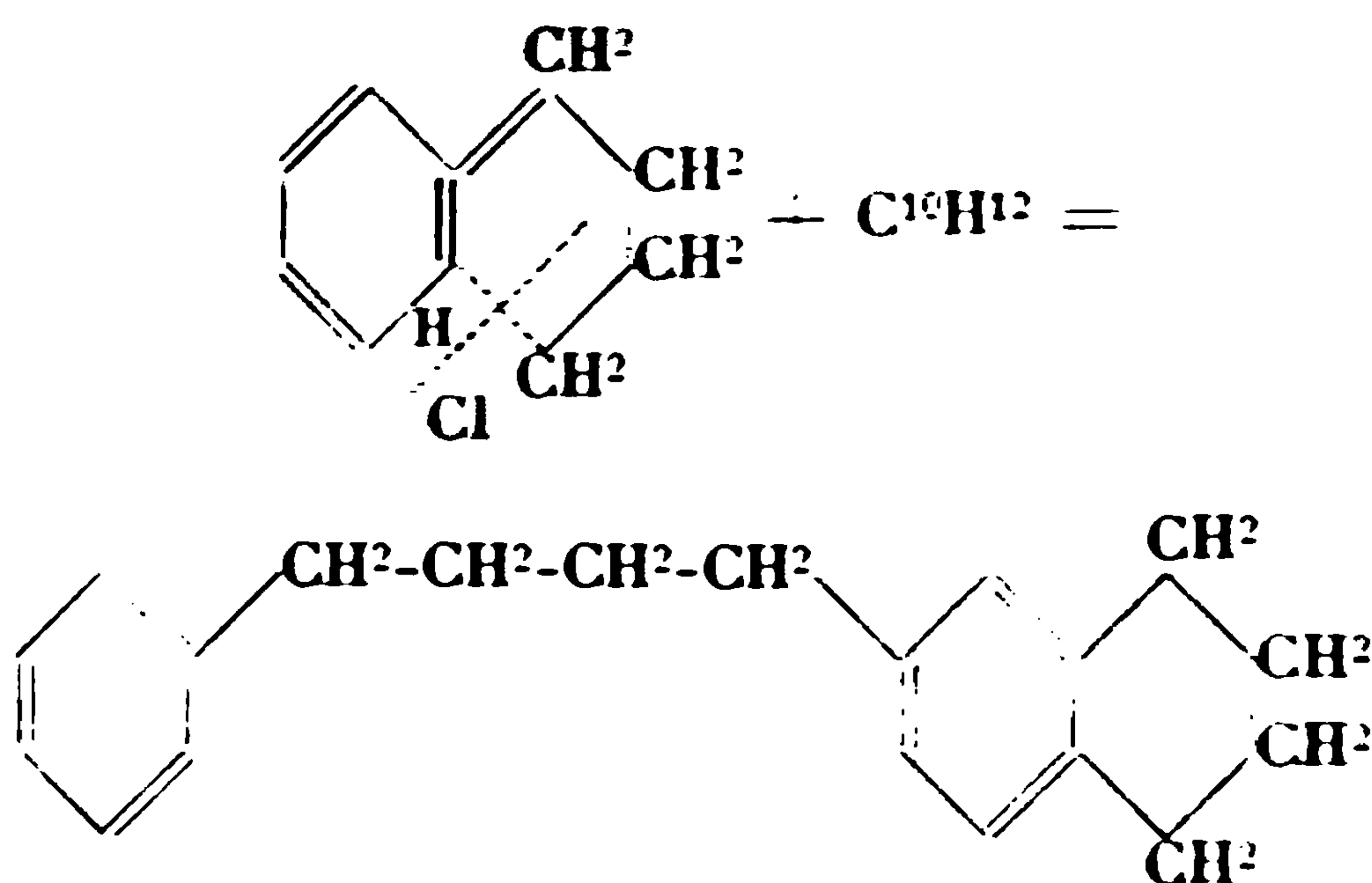
$$C^{20}H^{24} = C^{14}H^{18} + C^{6}H^{6}.$$

(11) *Ber.*, 1924, t. **52**, p. 2.

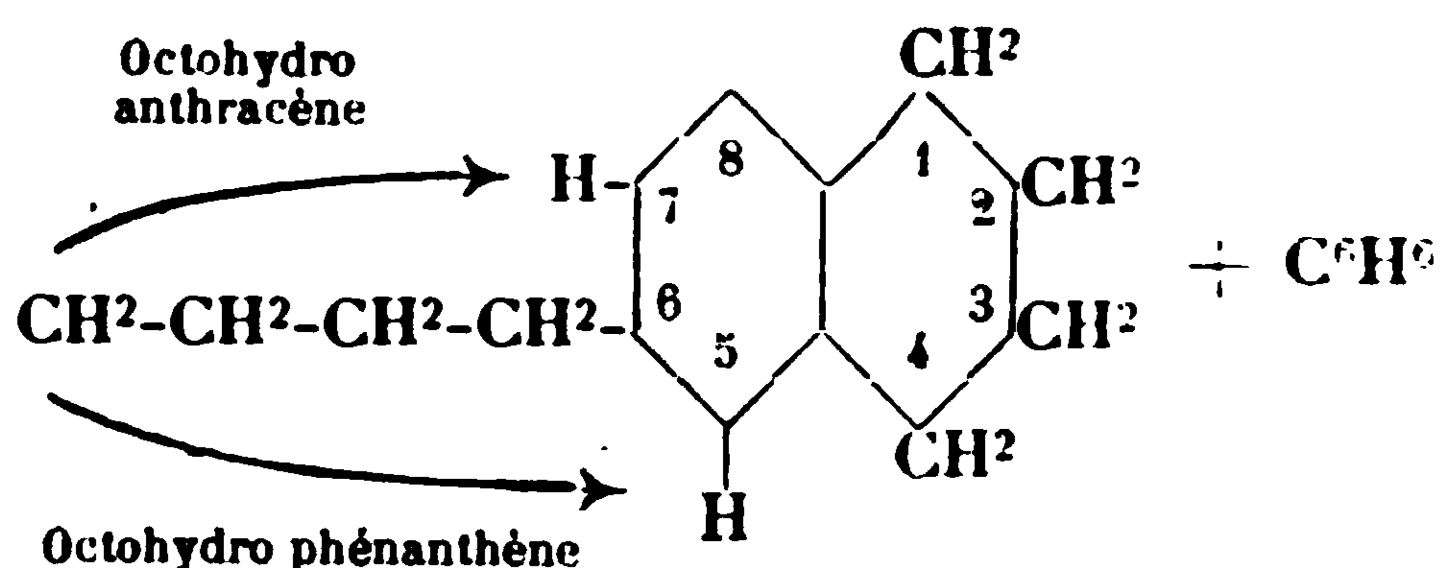
en supposant que ce soit le carbure $C^{20}H^{24}$ qui, sous l'action du chlorure d'aluminium, se scinde en benzène et octohydroanthracène et octohydrophénanthrène. L'expérience montre que ceci est exact.

Le carbure $C^{20}H^{24}$, par oxydation permanganique donne, entre autres produits de l'acide benzoïque. Il est d'autre part, deshydrogénable par le soufre et contient, par suite une chaîne hydroaromatique.

J'ai donc admis qu'il provenait de la condensation de deux molécules de tétraline, l'une d'elles s'ouvrant intermédiairement sous l'action de HCl et de $AlCl^3$ pour donner du chlorure de phénylbutyle qui se fixe sur la tétraline, normalement en β.



Le mécanisme de formation des octohydroanthracène et octohydrophénanthrène se produit par une seconde ouverture analogue suivant que la chaîne tétraméthylénique détachée du noyau benzénique se fixe en 5 ou en 7 sur le noyau tétralinique.



Tous les essais entrepris dans le but d'isoler le chlorure de phénylbutyle ont échoué. J'ai pu le capter, dès sa formation, en réalisant l'ouverture du chaînon hydrocyclique de la tétraline par $AlCl^3$ ou $AlBr^3$ dans une grande quantité de benzène sur lequel il se fixe en donnant du diphényl α.δ-butane : le toluène donne une réaction analogue.

Préparation du diphénylbutane-α.δ = 66 gr. de tétraline sont chauffés avec 234 gr. de benzène sec et 10 gr. de bromure d'aluminium (ou de chlorure) 8 heures à l'ébullition Après refroidissement lavage à l'eau, distillation, on récupère 224 gr. de benzène, 52 gr. de tétraline et on obtient 14 gr. de diphénylbutane fondant à 52°.

Résumé. — J'ai vérifié que l'application de la réaction de Friedel à la tétraline donnait uniquement les dérivés β et amélioré cette réaction déjà décrite par Bœdker.

J'ai montré que les réactions de Sommelet et Blanc fournissent un mélange des dérivés α et β; décrit quelques nouvelles cétones hydroaromatiques, déterminé le mécanisme de polymérisation de la tétraline, d'accord avec les résultats de Schröter, et indiqué une méthode simple de préparation des arylphénylhutanes α.δ.

(Institut de Chimie de Paris. Laboratoire de 3e année.)

N° 104. — Etude de l'action du chloral et de l'acide trichloracétique sur le cholestérol. (12e mémoire); par E. MONTIGNIE.

(30.9.1930)

Nous avons entrepris d'étudier l'action de l'acide trichloracétique et par la même circonstance, celle du chloral sur le cholestérol en vue d'obtenir une réaction de différenciation des stérols. En 1923, date à laquelle les essais ont été entrepris, nous avions du cholestérol du commerce qui nous avait donné avec le chloral une coloration rose violacée, avec l'acide trichloracétique une coloration rouge sang à chaud. Comme cette dernière réaction se produisait avec certains terpènes, nous allions presque conclure que le cholestérol devait appartenir à cette classe de composés puisqu'il possède déjà un certain nombre de réactions terpéniques consignées dans ma thèse de 1927.

Mais ces colorations étaient dues à des impuretés; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, elles disparaissaient. Le cholestérol du commerce contenait vraisemblablement des traces d'ergostérol qui donne ces réactions.

O. Rosenheim (*Biochem. Journ.*, t. **23**, p. 47; 1929) nous a montré que l'ergostérol en solution chloroformique réagit avec l'acide trichloracétique en donnant une coloration rouge passant ensuite au bleu. Cette réaction qui se produisit immédiatement avec l'ergostérol est très sensible (aux doses très inférieures au milligramme) et spécifique (les autres stérols ne donnant pas la même coloration).

Cet auteur admet que l'acide trichloracétique, acide fort, réagit sur tous les stérols en les isomérisant en allostérols. Avec le cholestérol par exemple, la double liaison, normalement en 6-7, se déplaçerait en 1, 2 ou 1, 3.

Nous avons repris cette question pour étudier complètement l'action de l'acide trichloracéiique et isoler l'isomère annoncé par O. Rosenheim. Nous avons supposé que l'on pouvait obtenir cet isomère en partant du chloral. Nous verrons que cette supposition est acceptable, qu'il se produit réellement une petite quantité d'isomère, mais que la meilleure méthode de préparation reste celle de l'action de l'acide trichloracétique sur le cholestérol.

1. *Action du chloral sur le cholestérol.*

En faisant agir 4 grs. de cholestérol sur 20 grs. de chloral. le tout maintenu à 100° pendant 1 h., on obtient une masse grisâtre; on reprend par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool à 95°. Il se dépose des cristaux fondant à 140°5, c'est un mélange de cholestérol avec un isomère du cholestérol.

Si on traite par l'anhydride acétiqne en présence de pyridine. on obtient un acétate fusible à 110° tandis que celui de cholestérol fond à 114°. Le bromure fond à 105° avec décomposition. comme le bromure de métacholestérol décrit par Lifschütz (*Archiv. der. Pharm.* t. **266**, p. 518; 1928).

Si nous soumettons ce mélange d'isomères à l'action de la potasse alcoolique à l'ébullition 1 h. ou encore à l'action du sodium et de l'alcool amylique, nous obtenons le cholestérol caractérisé par son point de fusion et ses réactions ordinaires.

En effectuant des cristallisations fractionnées au moyen de l'alcool à 95°, nous avons obtenu les résultats suivants :

1re cristallisation	.... P.F.	141°
2e —	.... —	143
3e —	.... —	144,5
4e —	.... —	145

A partir de la 4e cristallisation, on a pratiquement du cholestérol pur. Si nous recueillons les cristaux qui se séparent de la solution alcoolique, nous obtenons successivement :

1re cristallisation	.... P.F.	145°
2e —	.... —	143
3e —	.... —	140,5

Cette dernière cristallisation fournit le métacholestérol pur. Le rendement est d'environ 30 0/0.

2. *Action de l'acide trichloracétique sur le cholestérol.*

Au début de nos expériences, nous avions considéré 2 cas :

1°. Action de l'acide trichloracétique à la température de 60-70°
2°. — — — — 100°

en opérant au bain-marie et en chauffant pendant 1 heure le mélange suivant :

Cholestérol	2 gr.
Ac. trichloracétique crist	10 gr.

Dans le premier cas, nous obtenions un liquide violet foncé — dans le second, un liquide brun. En lavant à l'eau tiède pour enlever tout l'acide il reste une masse jaunâtre que nous traitons par l'alcool absolu bouillant. Un résidu incristallisable (P. F. : 125°) se sépare et la solution alcoolique laisse déposer un mélange de

2 composés (1) et (2) que l'on sépare par cristallisations fractionnées dans l'alcool à 90°.

(1) fond à 121, (2) à 140°.

Dans le 1er cas (action de $CCl^3.CO^2H$ à 60°) nous obtenons une grande proportion de (1) et (2) — dans le second cas (100°), très peu de (1) beaucoup de (2) et (3). Les composés (1) et (2) ne sont pas saturés.

Analyse de (1). — Matière : 0gr,1188; AgCl, 0,0924; Cl 0/0 = 19,23. — Calculé pour $CCl^3.CO^2.C^{27}H^{45}.H^2O$, 549,86 trichloracétate de stérol Cl 0/0 = 19,3.

Le composé (1) traité par KOH alcoolique bouillant pendant 1 h. donne un composé fusible à 142° qui, par l'action d'une solution chloroformique de brome, fournit un bromure F. 112° et par l'action de l'anhydride acétique en présence de pyridine donne un acétate F. 91°. Le composé (1) n'est probablement qu'un mélange de trichloracétate de cholestérol et d'un trichloracétate isomère. Par plusieurs cristallisations fractionnées du produit saponifié par KOH, on est arrivé à obtenir le cholestérol pur.

Le composé (2) est un trichloracétate isomère de (1) mais anhydre.

Analyse de (2). — Matière : 0gr,2154; AgCl, 0,172; Cl 0/0 = 19,74. — Calculé pour $CCl^3.CO^2.C^{27}H^{45}$: Cl 0/0 = 20,03.

Traité dans les mêmes conditions que (1), il donne naissance à un stérol donnant un acétate F. 109° et un bromure F. 104°-105° avec décomposition, le bromure est identique au bromure de métacholestérol décrit par Lifstchütz.

Conclusion.

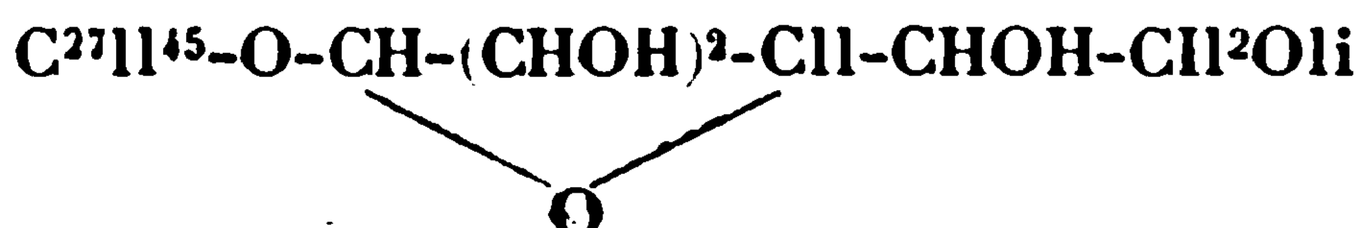
Sous l'action du chloral ou de l'acide trichloracétique nous avons donc obtenu, comme O. Rosenheim l'annonçait, une isomérisation du cholestérol. Cette isomérisation peut se produire, comme le dit l'auteur, par une migration de la double liaison du stérol en question.

Essai d'obtention d'un glucoside du cholestérol.

On sait que le glucose se combine aux alcools en présence d'HCl gazeux pour donner des glucosides. Ces derniers se préparent plus commodément en faisant agir l'α ou le β pentacétylglucose sur l'alcool en milieu chloroformique en présence d'HCl gazeux.

Nous avons donc fait passer HCl à saturation dans une solution chloroformique contenant des masses moléculaires de cholestérol et d'α ou de β pentacétylglucose. Nous avons ensuite laissé en contact à la température du laboratoire pendant 4 ou 5 jours. Après évaporation du solvant et reprise par l'alcool, nous obtenons une cristallisation de cholestérol puis de pentacétylglucose. Le glucose ne combine pas non plus au cholestérol en présence d'HCl.

Il n'existe donc pas de glucoside du cholestérol de formule :



N° 105. — Sur le dosage de quelques gaz au moyen du spectrographe; par M. BOUCHETAL de la ROCHE.

(27.9.1930.)

J'ai indiqué (*Bull. Soc. chim.*, 1930, t. **47-18**, p. 669) une méthode permettant d'effectuer le dosage d'un gaz dans un mélange et notamment de l'acide carbonique mélangé à de l'air.

J'ai essayé de généraliser cette méthode et de l'appliquer à d'autres mélanges gazeux.

Je rappelle que le principe de la méthode consiste à photographier successivement les spectres d'une étincelle condensée éclatant dans le mélange à doser, et dans des mélanges à teneur connue du gaz considéré.

On compare ces spectrogrammes au photomètre enregistreur et on construit une courbe avec des éléments des diagrammes, courbe permettant une interpolation.

Ces dosages sont délicats d'application et certaines précautions doivent être prises pour obtenir des résultats convenables. Outre celles que j'ai indiquées dans ma précédente note, il en est encore concernant le photomètre et l'état des gaz expérimentés.

Autant que possible, il faut régler la sensibilité du photomètre de façon à obtenir des élongations du spot lumineux suffisantes pour que les mesures soient possibles sur le diagramme, mais néanmoins aussi faibles qu'il se pourra.

En effet, la proportionnalité des élongations aux intensités lumineuses n'est pas toujours parfaitement rigoureuse quand les élongations deviennent fortes, malgré le soin que l'on a de polariser négativement la grille de la lampe amplificatrice pour s'efforcer de maintenir le point de fonctionnement sur la partie rectiligne de la caractéristique.

Cet inconvénient d'importance minime dans certains cas, ne devient plus négligeable quand il s'agit de mesures précises.

En diminuant l'amplitude des oscillations du spot, on aura plus de chances de rester dans une partie suffisamment rectiligne et d'avoir des déviations comparables entre elles.

En ce qui concerne l'état des mélanges gazeux, il y a lieu de s'inquiéter de la présence de gaz n'intervenant pas directement dans le dosage, car ceux-ci émettent aussi leurs spectres qui peut fausser les mesures. En effet, ce que l'on observe sur le diagramme, ce sont des intensités de raies et des effets de contrastes.

Si une impureté vient superposer au spectre observé un spectre continu par exemple, les mesures risquent d'être complètement faussées.

C'est ce qui arrive quand les gaz sont humides; en effet, sous l'action des décharges condensées puissantes, l'eau est décomposée et l'on voit apparaître sur les spectrogrammes le spectre continu de l'hydrogène dans toute la partie ultra-violette.

Ce spectre se superpose à celui des raies du gaz observé et modifie les intensités enregistrées ainsi que le rapport entre ces intensités et celle du fond du spectre.

Il y a donc lieu dans ce cas, ou bien de choisir des raies dans une partie du spectre non affectée par ce fait, ou bien d'opérer sur des gaz secs ou bien toujours dans le même état d'humidité, à saturation par exemple, quand cela est possible.

Ces remarques s'appliquent non seulement à l'hydrogène, mais à tous éléments pouvant donner lieu au même phénomène dans la région considérée.

J'ai étudié les raies pouvant servir au dosage et l'allure générale des courbes obtenues pour les corps suivants pris à l'état de gaz : Fluor-Chlore-Brome-Iode-Soufre-Oxygène-Azote-Bore-Silicium.

Le brome et l'iode ne présentent aucune sensibilité avec le mode d'excitation par étincelle. Quant au soufre, au bore, au silicium, au phosphore, l'étincelle décompose leur combinaison gazeuse; il y a dépôt de l'élément sur les électrodes et les parois du tube; la teneur du mélange varie pendant la pose, et le dosage n'a plus de sens.

Toutes les courbes obtenues avec les différents éléments étudiés en portant en abscisses les pourcentages et en ordonnées les valeurs de log h (voir (*Bull. Soc. Chim.*,) se réduisent à des courbes très aplaties tendant à se transformer en droites.

Dosage du Fluor (diluant : air sec).

Les essais sont effectués, soit sur du fluorure de silicium, soit sur du fluorure de bore. Les raies du fluor utilisées sont, soit la raie $\lambda = 3{,}201$, soit le groupe $\lambda = 3{,}505$, $3{,}502$, $3{,}501$.

Dans les spectrographes en quartz donnant un spectre d'une vingtaine de centimètres de longueur, entre les radiations $\lambda = 5{,}000$ et $\lambda = 2{,}100$, ce qui est le cas, les trois raies sont sensiblement confondues en une raie large et l'on photomètre en bloc l'ensemble.

La sensibilité ne dépasse pas le 1/1000 et il est illusoire de chercher à doser des quantités plus faibles. Elle est du reste la même, que l'on utilise le fluorure de silicium ou le fluorure de bore.

La courbe obtenue entre des teneurs de 0,0026 et 0,016 pour la raie 3,201 est la suivante (fig. 1). Un dosage, contrôlé par un dosage chimique a donné, par la méthode spectroscopique 0,0035 et par la méthode chimique 0,004; les quantités trouvées sont donc bien du même ordre.

Dosage du chlore (diluant : air sec).

Le chlore présente un spectre d'absorption intense qui s'étend sensiblement sur tout le spectre ultra-violet, la région d'absorption principale se trouvant vers la longueur d'onde $\lambda = 3{,}000$.

Dès la teneur de 0,015, l'absorption se fait sentir dans toute la

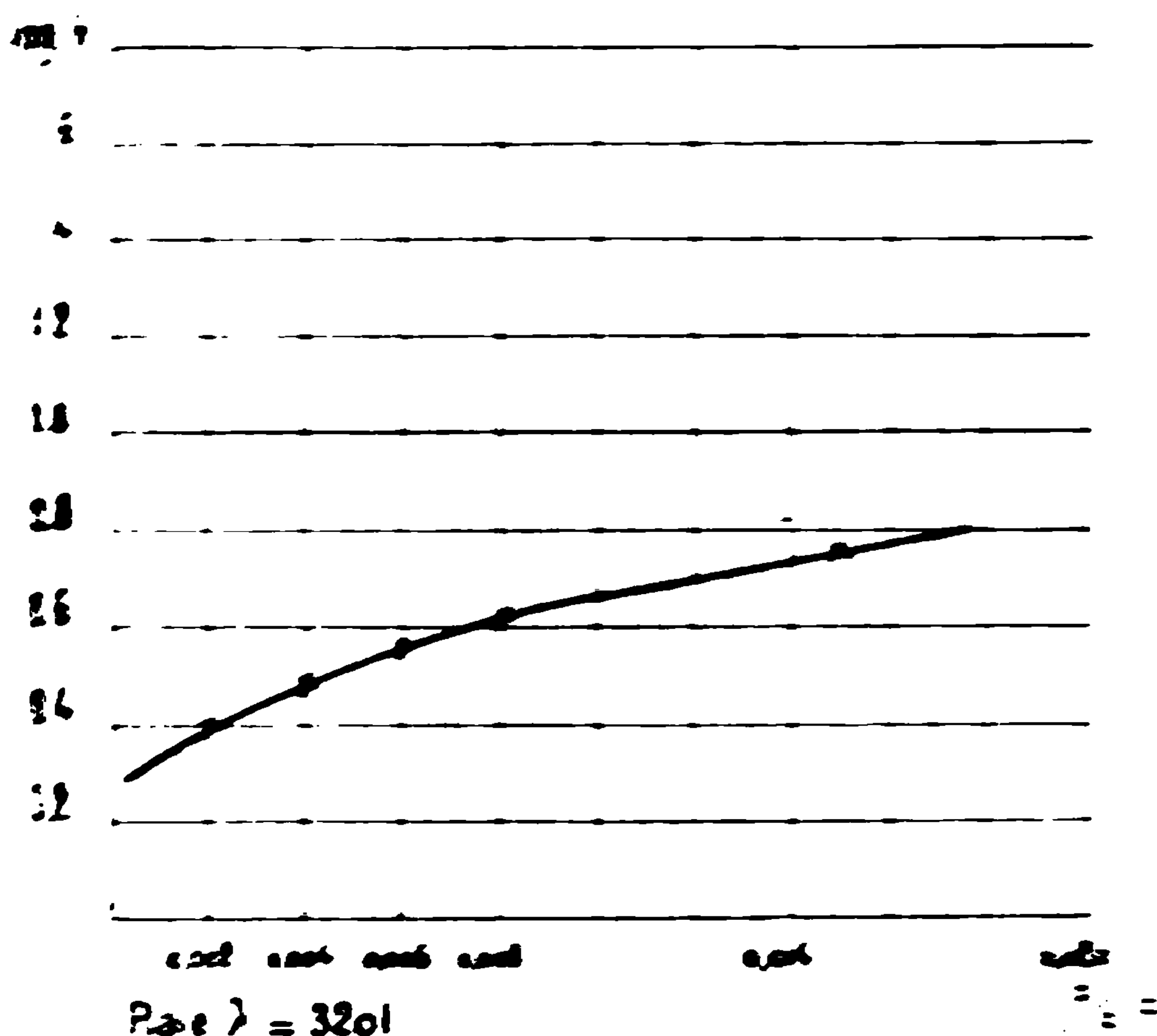


Fig. 1.

région ultra-violette. A la teneur de 0,03, les radiations ayant une longueur d'onde λ = 3,... sont complètement absorbées.

Il est donc nécessaire de choisir des raies dans une région où cette absorption ne se fait pas sentir et le mieux est d'opérer dans le spectre visible et notamment dans la région verte.

On trouve denx raies : λ = 5,216 et λ = 5,079 qui sont particulièrement favorables à cette utilisation, car elles sont intenses et dans une région où elles se trouvent isolées.

On pourrait aussi utiliser le groupe λ = 5,160 — 5,145 — 5,.28 — 5,338 mais avec moins de facilité.

Le dosage du chlore est un de ceux qui s'exécutent facilement et régulièrement. Toutefois, la sensibilité n'excède pas sensiblement le millième ou le demi-millième. La courbe obtenue est tout à fait analogue à celle du fluor. Un dosage comparatif a donné : méthode spectroscopique 0,0052 — méthode chimique 0,0049 (*fig.* 2).

Le brome et l'iode ont été étudiés à l'état d'acide bromhydrique et d'acide iodhydrique, ou encore pour le brome, à l'état de vapeur

La sensibilité devient tout à fait insuffisante pour justifier un dosage par cette méthode. En effet, avec le mode d'excitation par étincelles condensées, le brome émet uniquement des raies du spectre Br III et ce n'est qu'à la teneur de 0,01 que l'on commence à apercevoir des raies caractéristiques, et encore, ces raies sont peu marquées et difficilement photométrables surtout en présence du fond continu donné par l'hydrogène si l'on opère avec de l'acide bromhydrique.

L'iode présente une sensibilité encore moindre: de plus, quand

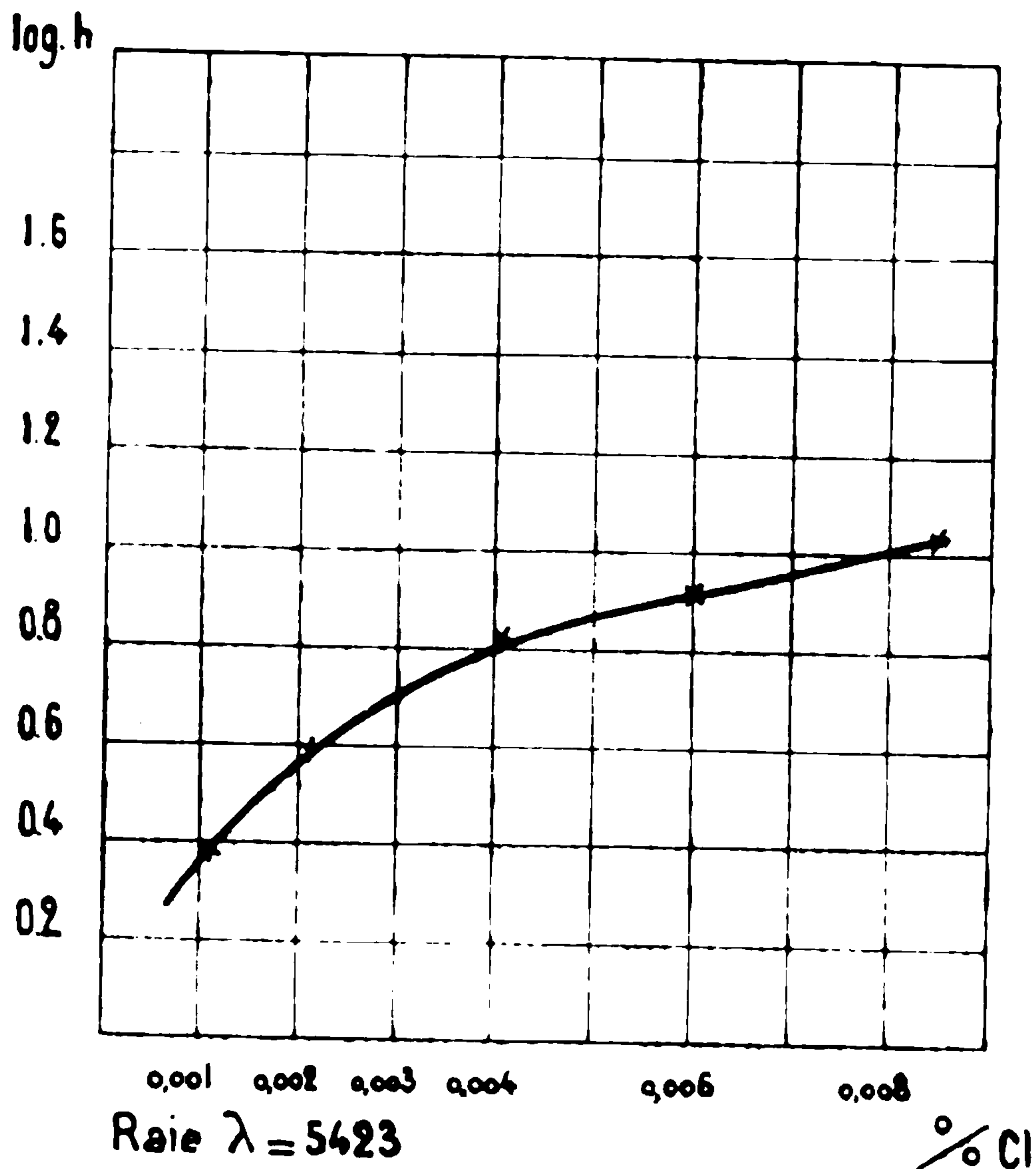


Fig. 2.

on opère avec de l'acide iodhydrique, il y a dépôt d'iode et le dosage ne répond plus aux conditions nécessaires.

Oxygène.

L'oxygène présente certaines raies convenant particulièrement à son dosage ; ce sont les raies : λ = 4,417/15 — λ = 3,750 — 3,727 — 3,713.

Ces trois dernières raies seraient notamment les plus indiquées. Malheureusement, elles apparaissent avec intensité quelle que soit la quantité d'oxygène introduite. Ce fait peut être dû à une sensibilité spéciale de l'oxygène qui fait que ces raies sont émises dès qu'il existe des traces du gaz. Mais il semble plutôt que le phénomène est dû à l'oxydation des électrodes ; en effet, celles-ci s'oxydent pendant la décharge et émettent ensuite pendant longtemps le spectre de l'oxygène.

Si, après avoir fait passer la décharge entre les électrodes au sein d'un mélange contenant de l'oxygène, on introduit dans la cloche de l'hydrogène pur, on observe pendant un temps assez long l'apparition d'une étincelle blanche présentant les raies de l'oxygène et de l'oxyde du métal, puis à un certain moment, l'oxyde étant réduit et l'oxygène combiné ou expulsé, la décharge change complètement d'allure, devient rose et à ce moment ne présente plus que

les raies de l'hydrogène et certaines raies du [illegible] hydrure dans le cas d'électrodes en aluminium.

Ce phénomène se produit même avec des électrodes en [illegible] oxydable.

Dosage de l'Azote.

J'ai utilisé pour ce dosage, soit la raie λ = 5,00 3 dans le spectre visible, soit les raies λ = 3,465 et 3,437 dans la partie ultra-violette. La raie λ = 3,465 manque de sensibilité et finalement, j'ai opéré seulement avec les raies 5,003 et 3,437.

La raie 5,003 apparaît dans les spectrographes en quartz [illegible] fait à l'extrémité du spectre sous forme d'une raie large [illegible] sion n'étant pas suffisante pour séparer les constituants [illegible] mètre donc l'ensemble des raies en bloc, ce qui ne présente pas d'inconvénient.

Il y a lieu d'utiliser l'une ou l'autre des deux raies [illegible] suivant la constitution du mélange à doser. Si l'hydrogène est présent en quantité appréciable, il vaut mieux opérer avec la raie λ = 5,003 qui se trouve dans une région où l'hydrogène [illegible] pas de spectre continu.

Si l'hydrogène est absent, il est peut-être préférable d'employer la raie λ = 3,437 dans l'ultra-violet.

J'ai opéré en diluant l'azote, soit avec de l'hydrogène, soit avec de l'acide carbonique.

Les courbes obtenues ont l'allure générale de la courbe ci-dessous représentant celle enregistrée avec des mélanges d'azote et d'acide carbonique, en employant la raie λ = 3,437. La sensibilité de la méthode n'excède pas sensiblement le millième ou le demi-millième (*fig.* 3).

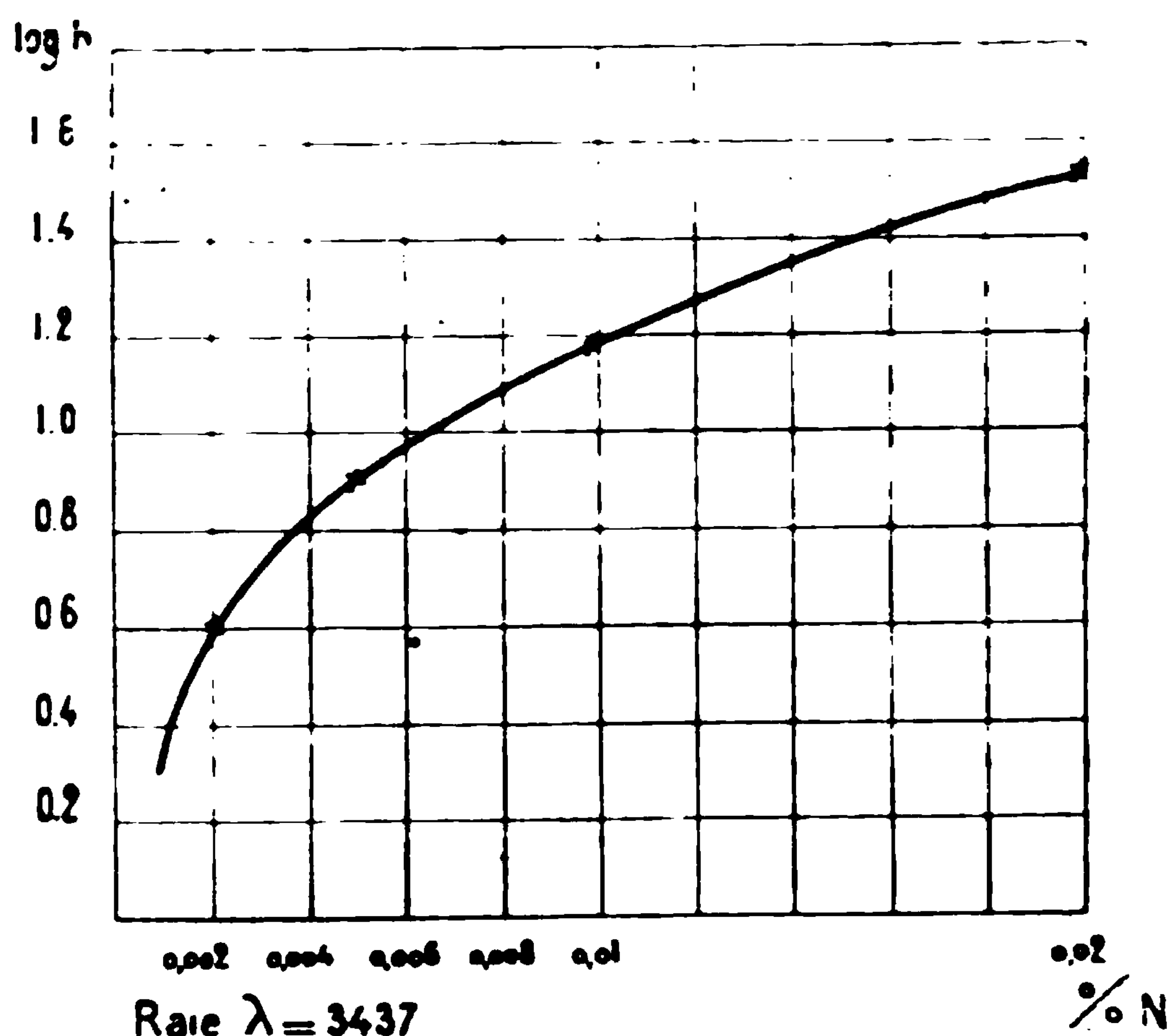


Fig. 3.

Un dosage effectué avec la raie = 5,008/3 et l'hydrogène comme gaz diluant a donné une teneur de 0,0015 au lieu de 0,0020 déterminé volumétriquement.

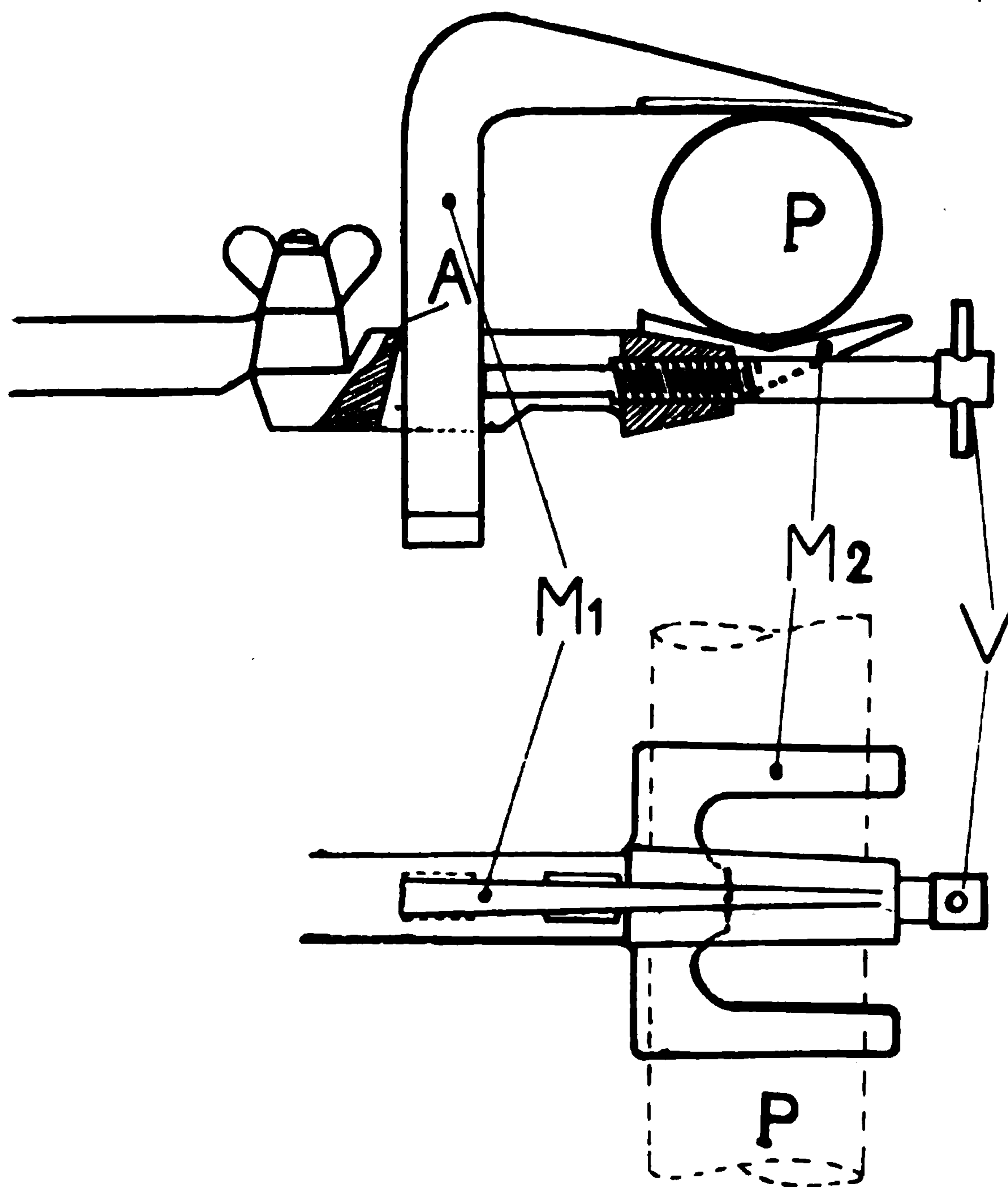
Un autre essai, effectué avec la raie = 3,437 et de l'acide carbonique comme diluant a donné une teneur de 0,0032 au lieu de 0,0040 déterminé volumétriquement.

Dans tous les cas, il est indispensable de faire un spectrogramme du gaz diluant employé pour s'assurer de l'absence d'azote ou en tout cas, de permettre une correction des résultats photométriques

N° 106. — Pince à serrage instantané pour support universel (1); par A. BARBOT.

(11.7.1930.)

Nous avons cherché à réaliser une pince de laboratoire qui remplisse les conditions suivantes :



(1) Brevetée par les Etablissements Leune en France et en Belgique

1° *Permettre le serrage instantané d'appareils de dimensions très variables.*

2° *Être très simple, pour être peu coûteuse et robuste.*

On s'est arrêté à la solution suivante :

La pince comprend *en totalité* 3 parties : 1 mors mobile M_1, un mors fixe M_2, une vis V.

La partie parallélipipédique faisant corps avec le mors fixe M_2 est percée d'une fenêtre rectangulaire dans laquelle peut glisser la queue du mors mobile.

En plus de ce mouvement de translation, le mors mobile M_1 peut subir de légers mouvements de rotation autour de l'arête A de la fenêtre sous la pression de la vis V.

Pour fixer un appareil il faut :

1° Soulever le mors mobile M_1 ;

2° Introduire l'appareil entre les deux mors ;

3° Laisser retomber *complètement* le mors mobile M_1 sur la pièce P en l'y maintenant avec l'index ;

4° Tourner la vis jusqu'à blocage. *Un quart de tour suffit.*

Cette manœuvre est presque instantanée.

Cette pince en fonte malléable a été établie en deux modèles pouvant serrer jusqu'à 60 mm. de diamètre (les deux mors restant parallèles) et même 70 mm. L'un, normal, articulé, de 52 millimètres de largeur, et l'autre fixe et étroit pour la fixation des ballons à col très court.

Elle est robuste malgré sa grande légèreté. En service depuis 1928, elle est apparue très pratique à l'usage.

(Institut de Chimie de Paris. Laboratoire de 3e année.)

CONFÉRENCES SUR LES THÉORIES DE VALENCE

LA THÉORIE DE KOSSEL-MAGNUS

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 28 juin 1929.

Par M. ALLARD,

Agrégé des Sciences physiques.

On sait que l'étude des structures cristallines par les rayons X a montré que les cristaux sont constitués par des empilements, non de molécules, ni d'atomes, mais d'ions. Les expériences de Debye et Scherrer sur le pouvoir réflecteur du fluorure de lithium, sont probantes à ce sujet. Considérons par exemple un cristal de chlorure de sodium; une rangée [100], perpendiculaire à une face du cube, est constituée par des ions Na^+ et Cl^- alternés; en portant notre attention sur un ion Na^+ par exemple, nous verrons facilement que cet ion doit être soumis à une force résultante nulle car il y a autant d'attractions et de répulsions égales s'exerçant dans un sens que dans l'autre. Si d'autre part, nous ne considérons que les actions exercées par ceux des ions qui sont à droite de l'ion considéré, nous verrons que les attractions sont supérieures aux répulsions : il doit donc être possible d'expliquer, par des actions purement électrostatiques, la cohésion des cristaux.

Le calcul complet des forces exercées sur un ion a été fait par Madelung et l'ordre de grandeur paraît tout à fait acceptable.

Par contre, Born a remarqué qu'un édifice cristallin construit sur ce modèle, en admettant seulement l'existence de forces obéissant à la loi de Coulomb, serait en équilibre instable. Une légère déformation du réseau cristallin suffirait à détruire l'équilibre et les ions se précipiteraient les uns sur les autres. Or, le mouvement thermique oblige à admettre l'existence constante de telles déformations; les cristaux ne devraient donc pouvoir exister qu'au zéro absolu! Cette conséquence absurde de la théorie tient à ce que dans le calcul de Madelung les ions sont considérés comme de simples points chargés, alors qu'en réalité, ils sont constitués par un ensemble de points chargés, d'ailleurs en mouvement les uns par rapport aux autres. On peut tenir compte de cette structure de l'ion en introduisant, à côté des forces attractives de Coulomb, des forces répulsives variant en raison inverse d'une puissance élevée de la distance, la valeur de l'exposant dépendant de cette structure.

Born a montré qu'on calcule ainsi, avec une assez bonne approximation, les constantes élastiques, les longueurs d'onde des rayons restants et même certaines chaleurs de réactions entre sels solides en admettant, pour ces forces répulsives, une expression de la forme $\frac{1}{r^9}$. Il est tout à fait remarquable que cet exposant 9 est celui que la théorie permettrait de prévoir si on donne à l'ion une structure à symétrie cubique. Ce fut là un appui sérieux à la théorie de l'atome cubique.

La théorie des coordinences de Kossel est, en somme, dans un domaine restreint, — celui de l'ion complexe considéré isolément, — ce qu'est la théorie de Born dans le domaine beaucoup plus important du cristal; elle suppose qu'un ion complexe, comme $[PtCl^6]^{--}$ est constitué par la juxtaposition d'ions simples Pt^{++++} et Cl^-, la liaison entre les ions étant assurée par des attractions électrostatiques. Pour calculer plus commodément ces attractions, Kossel fait une série d'hypothèses simplificatrices :

1° Les ions simples ayant en général une structure de gaz rare, le champ électrique avoisinant cet ion doit être la juxtaposition du champ dû à un atome de gaz rare et du champ dû à une charge ponctuelle, égale d'ailleurs à la charge de l'ion. Mais le champ dû à un atome de gaz rare, doit être extrêmement faible, sauf peut-être aux très faibles distances (où les forces répulsives deviennent prépondérantes), comme l'indique l'inertie chimique des gaz rares;

2° Pour n'avoir pas à tenir compte des forces répulsives, Kossel assimile l'ion simple à une sphère rigide, impénétrable. On obtient alors un assemblage stable quand les ions, en s'attirant mutuellement, viennent au contact les uns des autres. On peut considérer cette simplification comme justifiée par la règle expérimentale de Bragg sur les diamètres atomiques.

Considérons alors l'assemblage d'un ion Pt^{++++}, et de 4 ions Cl^- dont les centres sont disposés aux sommets d'un tétraèdre dont l'ion platine occupe le centre. Si on désigne par R_{Pt} et R_{Cl} les rayons respectifs des ions Pt^{++++} et Cl^-, la distance entre le centre de l'ion Pt et celui de l'un des ions Cl est $R_{Pt} + R_{Cl}$. On peut calculer facilement l'énergie qui est libérée lorsque, les ions Cl^- étant infiniment éloignés de l'ion Pt, on les rapproche progressivement jusqu'au contact. On trouve une expression :

$$W_1 = 12{,}32 \frac{e^2}{R_{Pt} + R_{Cl}}$$

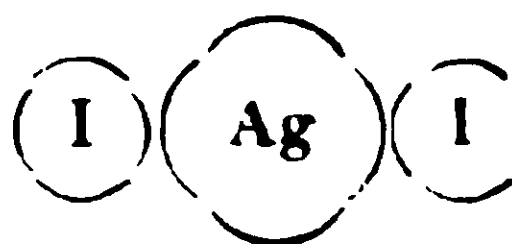
qui est en somme l'énergie de formation de $PtCl^4$ à partir des ions simples constituants. Considérons de même l'assemblage d'un ion Pt et de 6 ions Cl^- disposés aux sommets d'un octaèdre régulier. On calculera aussi facilement l'énergie de formation d'un tel ion complexe :

$$W_2 = 14{,}04 \frac{e^2}{R_{Pt} + R_{Cl}}$$

On conçoit qu'il soit possible de faire un calcul semblable pour

tons les types d'ions complexes que l'on peut imaginer avec un ion Pt et des ions Cl comme constituants. Kossel admet que seuls seront possibles ceux de ces ions dont l'énergie de formation est supérieure à celle du sel simple $PtCl^4$. Il en résulte que l'ion $[PtCl^6]^{--}$ sera plus stable que le sel simple $PtCl^4$ puisque son énergie de formation est supérieure.

Nous allons voir, dans un cas très simple, comment on peut calculer, le plus aisément, une énergie de formation ; nous calcule-



rons celle d'un ion AgI^2 ayant la structure représentée ci-dessus. L'un quelconque des ions iode est situé à une distance r (égale à $(R_{Ag}+R_I)$ de l'ion argent et à une distance $2r$ de l'autre ion iode Il est donc soumis à deux forces :

1° Une force attractive $\frac{e^2}{r^2}$ de la part de l'ion Ag^+.

2° Une force répulsive $\frac{e^2}{4r^2}$ de la part du deuxième ion I^-.

Il est bien évident que le rapport de la force répulsive à la force attractive $\left(\text{rapport qui vaut ici } \frac{1}{4}\right)$ doit jouer un rôle important dans la théorie car si ce rapport était supérieur à l'unité, l'ion complexe ne pourrait pas exister. C'est ce rapport que nous appellerons *constante de dislocation* et que nous représenterons, avec Magnus, par la notation s_p, l'indice p étant le nombre d'anions répartis autour du cation central. L'exemple précédent montre que l'on a $s_2 = 0,25$.

L'énergie de formation de l'ion AgI^{2-} se calculera maintenant comme suit : Chaque ion I^- étant soumis aux deux forces $\frac{e^2}{r^2}$ et $\frac{e^2}{4r^2} = s_2\frac{e^2}{r^2}$, le travail fourni quand cet ion passe de l'infini à la position qu'il occupe est $\frac{e^2}{r} - s_2\frac{e^2}{r} = \frac{e^2}{r}(1-s_2)$. Comme il y a deux ions iode, l'énergie totale sera

$$W = 2 \times (1 - s_2)\frac{e^2}{r}$$

Si, au lieu de deux ions monovalents répartis autour d'un ion monovalent, nous avions p ions de valence n_1 et un cation central de valence n, l'énergie de formation serait donnée par la formule.

$$W = n_1 p (n - n_1 s_p)\frac{e^2}{r} = m\frac{e^2}{r}$$

Supposons par exemple $n_1 = 1$ et $n = 4$. Pour des valeurs diverses de p, on trouve les valeurs suivantes de m :

p =	4	5	6	7	8
m =	12.32	13,12	14,04	11,90	12.24

C'est la valeur $p = 6$ qui doit donner les composés les plus stables. C'est effectivement ce que donne l'expérience pour le platine ou le silicium; aux composés $PtCl^4$ et SiF^4 correspondent les ions complexes $PtCl^{6--}$ et SiF^{6--} parfaitement stables. Par contre au fluorure CF^4 devrait correspondre l'ion CF^{6--} que l'on n'a jamais isolé.

Il résulte de cela que, alors que les types connus d'ions complexes peuvent en général être prévus par la théorie de Kossel, il y a beaucoup de types qu'elle prévoit et que l'expérience ignore, ce qui indique au moins qu'ils sont d'une très grande instabilité alors que, d'après Kossel, ils devraient être stables. Magnus a réussi à améliorer beaucoup la théorie en introduisant la notion d'*empêchement énergétique* : supposons par exemple qu'un ion C^{++++} soit entouré de 6 ions F. Deux cas pourront se présenter suivant la valeur du rapport $\frac{R_F}{R_C}$ des rayons des ions fluor et carbone. Si, en effet, ce rapport est très petit, les 6 ions fluor sont au contact de l'ion carbone, et le calcul que nous avons indiqué précédemment convient parfaitement. Ce rapport croissant, on conçoit qu'il arrive un moment où les ions F^-, tout en restant au contact de l'ion C^{++++} viennent en contact deux à deux. Si, à partir de ce moment, le rapport $\frac{R_F}{R_C}$ continue à croître, les ions fluor se toucheront mutuellement sans être au contact de l'ion carbone, qui, en quelque sorte, *flottera* au milieu des ions fluor. Le procédé de calcul indiqué précédemment ne sera plus valable puisque alors la distance entre les centres des ions C^{++++} et F^- sera supérieure à $R_F + R_C$; tout se passera comme si l'ion carbone avait augmenté de rayon.

Il est bien clair que, dans ces conditions, le rayon apparent du carbone sera d'autant plus grand que le nombre d'ions fluor fixés sur lui par coordinence sera lui-même plus grand et l'énergie de formation d'un ion $[CF^n]$ variera non seulement parce que le nombre n varie mais aussi parce que la distance carbone-fluor varie, cette deuxième variation correspondant *toujours* à une diminution. On conçoit que, dans ces conditions, l'énergie de formation de l'ion $[CF^6]^{--}$ puisse être inférieure à l'énergie de formation de la molécule neutre CF^4 et qu'alors cet ion ne puisse pas exister.

Pour soumettre cette théorie à l'épreuve de l'expérience, il devient nécessaire de déterminer les rayons des ions. Pour cela, Magnus s'adresse au modèle d'atome Bohr-Sommerfeld. Par application de la théorie des quanta, ce dernier a calculé le rayon des différentes orbites électroniques possibles dans un atome; Magnus suppose que, en première approximation tout au moins, le rayon de l'atome est égal au rayon de l'orbite électronique la plus extérieure. Pour

les ions (et c'est le cas du carbone) du type hélium, c'est-à-dire ne possédant que leurs deux électrons K, ce rayon est très petit et Magnus admet que l'on peut les considérer comme ponctuels. Au contraire, les ions du type néon (cas du fluor), possédant 10 électrons ont un rayon très notable et ce rayon est d'autant plus grand que la charge du noyau, c'est-à-dire le numéro atomique, est plus faible. Par exemple, alors que :

$$\frac{R_C}{R_F} = 0$$

on a :

$$\frac{R_{Si}}{R_F} = 0,47$$

On trouve alors pour l'énergie de formation des composés du carbone et du silicium, les valeurs suivantes :

	$p =$	4	5	6	7	8
C	$m =$	10,01	7,69	9,90	5,17	7,05
Si	$m =$	8,38	7,69	9,52	5,17	7,05

L'accord avec l'expérience est rétabli : dans le cas du carbone, le composé stable est CF^4 alors que, dans le cas du silicium, c'est l'ion SiF^{6--}.

Comme autre exemple, donnons les résultats relatifs à deux éléments trivalents, le bore et l'aluminium. Les rayons admis par Magnus sont les suivants :

$$R_B = 0 \qquad R_{Al} = 0,53 \,.\, R_F$$

et les valeurs de m sont :

	$p =$	3	4	5	6	7
B.........	$m =$	6,29	6,80	4,77	5,65	2,14
Al........	$m =$	4,74	5,44	4,77	5,23	2,14

Dans le cas du bore, le composé le plus stable est l'ion BF^{4-} alors que pour l'aluminium on prévoit comme possible les ions AlF^{4-}, AlF^{6---} et AlF^{5--}. Parmi ces trois ions complexes, l'ion AlF^{6---} est bien connu, et l'ion AlF^{4-} a été signalé par Weinland. Quant à l'ion AlF^{5--}, son énergie de formation est de si peu supérieure à celle du fluorure neutre AlF^3 que le fait qu'il n'ait jamais été signalé n'est pas très grave pour la théorie.

Cas des composés oxygénés. — Si, dans la formule générale donnée plus haut, on fait $n_1 = 2$, on aura le cas des composés oxygénés : un cation central de valence n entouré de p anions bivalents (ions O^{--}). Les résultats du calcul sont résumés dans le tableau suivant, Z représentant l'élément central (C, Si, P.....

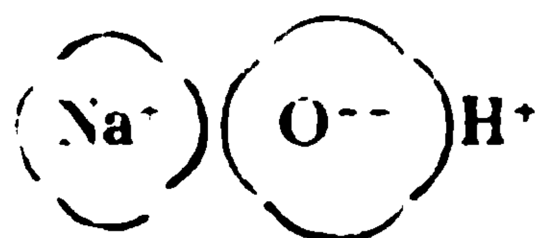
$\frac{R_Z}{R_O}$		ZO^2	ZO^3	ZO^4	ZO^4
0	C..............	14	14,8	14,1	
0.37	Si..............	10.2	12,5	12,6	
0.33	P..............		17.3	18.9	11.6
0.31	S..............		22.3	25.5	18,5
0.28	Cl..............			32.2	25.5
0	N..............		20,0	20.6	11.6

Ce tableau montre que, comme le veut l'expérience, l'ion oxygéné stable du carbone doit être l'ion CO^{3--}, alors que pour le silicium, c'est l'ion SiO^{4----}, avec naturellement la possibilité d'avoir l'ion SiO^{3--} dont l'énergie de formation est presque égale à celle de l'ion SiO^{4----}. En ce qui concerne le phosphore, le soufre et le chlore, les ions stables sont les ions PO^{4---}, SO^{4--} et ClO^{4-} et là encore la théorie est bien d'accord avec l'expérience. Par contre, il se présente une difficulté dans le cas de l'azote, l'ion le plus stable devant être $[NO^4]$; or, si l'on connaît effectivement un hydrate de l'acide nitrique, de formule NO^3H, H^2O ou $[NO^4]H^3$, il a été impossible de préparer des trinitrates alcalins, ce qui semble indiquer que, si la molécule NO^4H^3 existe, l'ion NO^4, lui, n'existe pas.

La théorie de l'empêchement énergétique explique bien l'existence des ortho et méta aluminates (ions AlO^2 et AlO^3), et montre que seuls les métaborates (ion BO^2) peuvent être stables. Elle prévoit enfin l'existence d'un ion glucinique GlO^2 effectivement connu.

Envisageant maintenant le cas du magnésium, nous trouverons que l'ion stable doit être l'ion $[MgO^2]$, ce qui est manifestement contraire à l'expérience; mais il faut remarquer que l'ion Mg^{++} ayant des dimensions assez grandes, l'attraction de Mg^{++} sur O^{--} est faible et est peut-être inférieure à l'attraction de H^+ sur O^{--}, en admettant donc qu'un ion $[MgO^2]^{--}$ puisse se former, il aura tendance à se détruire pour donner des ions Mg^{++} et des ions OH^-

Le problème qui se pose ici est en somme celui du partage d'une espèce déterminée d'ions entre *deux* autres; ce problème a été discuté, au moins qualitativement, il y a déjà longtemps, par Kossel lui-même, de la façon suivante. Considérons par exemple la soude NaOH; on peut attribuer à la molécule *neutre* la structure représentée ci-dessous : un ion Na^+, un ion O^{--} et un ion H^+ dont les centres sont sur une même droite. La dissociation électro-



lytique de cette molécule peut, théoriquement, se produire de deux façons différentes, la rupture pouvant se faire entre Na^+ et O^{--} ou

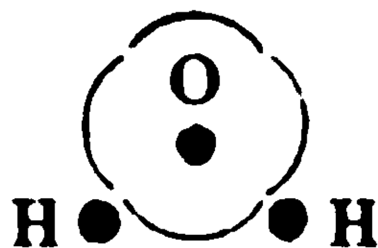
entre O^{--} et H^+. Mais l'ion H^+ ayant des dimensions très inférieures à celles de l'ion Na^+, tout en ayant même charge électrique, la liaison de O^{--} à H^+ sera beaucoup plus solide que celle de O^- à Na^+ et la rupture se fera entre Na^+ et O^{--}; la soude est donc une base forte.

Passons maintenant au cas de la magnésie H-O-Mg-O-H; les dimensions de Mg^{++} ne sont pas très différentes de celles de Na^+ mais il possède une charge double. Il attirera beaucoup plus fortement l'ion O^{--} que ne le faisait Na^+ et, corrélativement, exercera une répulsion plus forte sur l'ion H^+; bien que la rupture se fasse encore entre Mg^{++} et O^{--}, elle sera beaucoup plus difficile et la magnésie sera une base beaucoup plus faible que la soude.

Examinons de même le cas de l'alumine $Al(OH)^3$; l'ion Al^{+++} a une charge triple de celle de l'ion Na^+; le caractère basique doit encore diminuer; en fait, l'alumine est un véritable composé amphotère qui, suivant la nature du milieu environnant, est une base ou un acide; la rupture peut aussi bien se faire entre Al^{+++} et O^{--} qu'entre O^{--} et H^+ et les attractions sont devenues sensiblement égales.

Un raisonnement rigoureusement identique appliqué aux composés $Si(OH)^4$, $PO(OH)^3$, $SO^2(OH)^2$, $ClO^3(OH)$ montre que ces composés présenteront un caractère acide d'autant plus marqué que le cation est plus fortement chargé; alors que la silice est un acide faible, l'acide perchlorique est un acide très fort, plus fort que l'acide sulfurique lequel est lui-même plus fort que l'acide phosphorique.

Etude des hydrates. — La théorie de Kossel permet aussi d'aborder un problème important, celui de la fixation de molécules neutres sur des ions positifs. Nous examinerons en particulier la fixation des molécules d'eau (hydriues). On doit supposer que la molécule d'eau est dissymétrique et que les centres des 2 ions H et de l'ion O ne sont point en ligne droite, mais forment un triangle isocèle.



Dans ces conditions, la molécule d'eau fonctionne comme un dipôle, c'est-à-dire comme l'ensemble de deux charges électriques égales et de signe de contraire placées aux extrémités d'une petite barre rigide et l'on conçoit que, placée dans le champ d'un ion positif, elle tende à s'orienter de façon à ce que l'ion O^{--} soit plus près de l'ion positif que les ions H^+; il en résultera une attraction de l'ion positif sur la molécule d'eau, attraction qui sera évidemment plus faible que dans les cas considérés précédemment, mais qui sera tout de même loin d'être négligeable; surtout dans le cas où l'ion attirant possède une charge électrique assez grande.

Le procédé de calcul est calqué sur celui que nous avons ébauché précédemment et s'appuie uniquement sur la loi de Coulomb; il est seulement un peu plus compliqué parce que l'on doit tenir compte,

non seulement des attractions, mais aussi des répulsions. Aussi donnerons-nous seulement les résultats.

Soit d la longueur du dipôle, c'est-à-dire, dans le cas de l'eau, la distance du centre de l'atome d'oxygène à la droite joignant les deux atomes d'hydrogène ; soit d'autre part $n_1 e$ la charge du dipôle (ici $n_1 = 2$) ; si le milieu de ce dipôle est à une distance r du centre d'un ion de charge ne et si l'axe du dipôle est orienté de façon à passer par le centre de cet ion, celui-ci exerce sur le dipôle une attraction égale à $2 n n_1 e^2 \frac{d}{r^3}$. L'énergie libérée par la fixation de p dipôles est donc :

$$U_1 = p n n_1 e^2 \frac{d}{r^2}$$

Comme ces p dipôles exercent l'un sur l'autre une répulsion, il en résulte une énergie :

$$U_2 = -\frac{1}{2} p s_p n_1^2 e^2 \frac{d^2}{r^3}$$

s_p étant, comme précédemment, la *constante de dislocation*. Au total :

$$U = U_1 + U_2 = p n_1 \frac{e^2}{r} \cdot \frac{d}{r} \left(n - 1/2\, n_1 s_p \frac{d}{r} \right)$$

Si l'on compare cette expression à celle qui a été donnée précédemment, on voit que le terme soustractif contient le rapport $\frac{d}{r}$, toujours plus petit que l'unité, c'est-à-dire que les répulsions sont beaucoup plus faibles que dans le cas d'ions de même charge ; il en résulte que l'empêchement énergétique aura beaucoup moins d'influence, d'où la possibilité de coordinences plus élevées que dans le cas des ions. L'énergie totale U est aussi toujours plus faible que dans le cas des ions ; les liaisons seront aussi bien moins robustes et seront beaucoup plus affectées par les variations thermiques. Il ne faudra donc pas s'étonner si les résultats de la théorie sont beaucoup moins nets que dans les cas précédents puisqu'en toute rigueur ils ne devraient s'appliquer que lorsque les variations thermiques sont négligeable, c'est-à-dire aux températures extrêmement basses.

Considérons par exemple le cas de l'ion Mg^{++}. Pour des nombres p de molécules d'eau divers, on trouve pour l'énergie, en unités arbitraires :

$p =$	2	3	4	6	8
$U =$	1,43	2,03	2,53	3,25	2,90

L'ensemble le plus stable doit donc être le complexe hexahydraté, ce qui est bien d'accord avec l'expérience, les sels de magnésium cristallisant le plus souvent avec 6 molécules d'eau. Si l'on fournit de l'énergie à cet hexahydrate on peut le transformer en tétrahydrate

moins stable. Quant à l'octohydrate, comme il faudrait fouroir à la fois de l'eau et de l'énergie, il doit être *très instable* : on est ainsi conduit à l'identifier avec le β-octohydrate du chlorure de magnésium. L'α-octohydrate, qui est beaucoup plus stable est probablement, d'après Magnus, constitué par 4 molécules d'eau doubles $(H^2O)^2$, de même que le dodécahydrate serait formé par 6 molécules $(H^2O)^2$, mais il devient à peu près impossible de traiter le problème par le calcul. Enfin les chiffres que nous avons donnés indiquent que le passage du tétrahydrate par exemple au trihydrate, au dihydrate ou au sel anhydre doit être très difficile : en fait, on sait que si l'on chauffe $MgCl^2,6H^2O$ dans l'espoir de le déshydrater, il y a départ de gaz chlorhydrique avec formation d'oxychlorure, ce qui est bien d'accord avec la théorie.

Si, au lieu du magnésium, on envisage le cas du glucinium, on trouve les résultats suivants :

p = 2	3	4	6	8
U = 2,61	2,93	3,33	3,43	2,94

Là encore, l'ensemble le plus stable devrait être l'hexahydrate, mais il faut remarquer que l'énergie de cet hydrate est à peine supérieure à celle du tétrahydrate; comme l'agitation thermique a pour effet de favoriser le départ d'eau, on conçoit que, même lorsqu'il se forme, l'hexahydrate se transforme facilement en tétrahydrate, comme le veut l'expérience.

Extension aux ammines. — De même que l'expérience impose à l'eau une structure dipolaire, de même l'ammoniac NH^3 doit être considéré comme un dipôle : les ions H^+ doivent être fixés à trois des sommets d'un tétraèdre, l'ion N^{---} occupant le quatrième. La formule générale que nous avons donnée s'applique encore à condition de faire $n_1 = 3$.

Si l'on cherche, par exemple, à comparer les hydrates et ammoniacates de lithium, la théorie fournit les résultats suivants :

	p = 2	3	4	6	8
$Li(H^2O)^p$	U = 0,65	0,78	0,83	0,86	0,73
$Li(NH^3)^p$	U = 0,50	0,54	0,61	0,63	0,93

On devrait donc trouver, comme complexes stables, $Li(H^2O)^6$ et $Li(NH^3)^6$ alors que l'expérience donne $Li(H^2O)^3$ et $Li(NH^3)^4$. L'explication la plus plausible est la même que celle qui a été donnée pour les hydrates du glucinium. Mais on se retrouve complètement d'accord avec l'expérience en remarquant que les ammoniacates sont toujours moins stables que les hydrates : c'est-à-dire que les ammoniacates ne pourront pas se former à partir des hydrates et l'on sait qu'effectivement le chlorure de lithium *anhydre* fixe énergiquement NH^3 alors que les solutions de LiCl ne le fixent pratiquement pas plus que l'eau pure.

Je n'insisterai pas davantage sur les vérifications de la théorie qui deviennent de plus en plus difficiles. Je veux simplement faire

remarquer, pour terminer, que cette structure dipolaire de H^2O et NH^3 semble être en désaccord avec le principe même de la théorie qui l'emploie puisqu'elle se ramène, en définitive, à admettre des *valences dirigées* et non plus seulement l'existence de champs de force, à symétrie plus ou moins sphérique.

On a essayé d'améliorer la théorie en tenant compte de la polarisation diélectrique des ions ou des molécules neutres. C'est ainsi par exemple que l'ion I^{3-} s'expliquerait par l'action d'un ion sur une molécule neutre; l'ion I^- polariserait la molécule I^2, la rendant ainsi analogue à un dipôle de moment assez petit, d'où la possibilité d'une fixation par le mécanisme indiqué à propos de l'eau. De même H^2O^2 résulterait de l'action d'un dipôle H^2O sur un atome neutre O et ClOH de l'action d'un dipôle HCl sur un atome neutre O. Nous n'insisterons pas plus, les calculs devenant de plus en plus compliqués.

Quoi qu'il en soit, la théorie de Kossel-Magnus permet l'interprétation d'un assez grand nombre de faits expérimentaux et présente cet intérêt d'introduire, dans la détermination des types, la notion d'énergie, ce qui est absolument indispensable si l'on veut pouvoir relier les théories de valence aux théories thermodynamiques d'équilibre.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 NOVEMBRE 1930.

Présidence de M. Delépine, *président.*

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Gérard Daubner, ingénieur-chimiste I. C. S., Société des étains de Silleda, à Carril-Pontevendra (Espagne)) présenté par MM. P. Th. Muller et Hackspill.

M. Jullien, licencié ès sciences, assistant à l'Institut de Chimie, Paris, présenté par MM. Tiffeneau et Carré.

M. Odd. W. Rambech, chef de travaux à l'Université d'Oslo, Universitetets kemiske Laboratorium, Fridriksgt 3 à Oslo (Norvège), présenté par MM. Samdahl et Fourneau.

M. Tséou Héou Feo, 8, rue de la Sorbonne, Paris, présenté par M. Blaise et Mlle Montagne.

MM. Jean Degont, ingénieur-chimiste E. P. C. I., 20, avenue Amélie, à Soisy-sous-Montmorency; André Christian, docteur ès sciences, 36, boulevard Jean-Jaurès, à Boulogne-sur-Seine; André Copeaux, ingénieur-physicien E. P. C. I., 40, rue des Poissonniers, à Neuilly-sur-Seine;

présentés par MM. S. Sabetay et J. Bléger.

M. Matsusuke Kobayashi, professeur de chimie analytique à l'Université impériale de Tohoku, à Sendaï (Japon), présenté par MM. Grignard et Heilmann.

M. Toru Nagasawa, Imperial industrial Research Institute Dainicho, Nishiyodogawaku, à Osaka (Japon), présenté par MM. Grignard et Locquin.

M. Tariho Yasunaka, docteur ès sciences de l'Université de Toulouse, chez Mme Mori, 900 Maita-Machi, à Yokohama (Japon), présenté par MM. Paul Sabatier et Bedos.

M. Félix Verdet, licencié ès sciences physiques, diplômé d'études supérieures de chimie, 14, rue de l'Ouest, à Paris, présenté par M. Paul Sabatier et Bedos.

M. le Dr Paul J. Culhane, Experimental Station E. I. du Pont de Nemours et Co, à Wilmington, Delaware (U. S. A.), présenté par MM. Fourneau et Marquis.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Explosifs, poudres, gaz de combat, de P. Pascal (*Editeur :* Hermann et Cie).

Synthèses et catalyses industrielles, de P. PASCAL (*Editeur* : HERMANN et Cie).

Le sol agricole et forestier, de R. MEURICE.

Electrothermie appliquée, de G. FLUSIN (*Editeur* : J. B. BAILLIÈRE).

Les mannes de Perse, de S. MOGHADAM.

Contribution à l'étude de la quinoléine et des Py-alcoylquinoléines, thèse de doctorat en pharmacie, de Mlle J. HIRON

Représentation des lois empiriques par des formules approchées, de M. FRÉCHET et R. ROMANN (*éditeur* : Léon EYROLLES).

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

Pli cacheté n° 538, déposé le 29 juillet 1930, par la SOCIÉTÉ ANONYME TOMBAREL frères; pli cacheté n° 539, déposé le 27 septembre 1930 par la SOCIÉTÉ PROGIL ; pli cacheté n° 540, déposé le 25 octobre 1930 par M. J. CAMPARDOU; pli cacheté n° 541, déposé le 13 novembre 1930 par MM. Ch. GARNIER et FILS; pli cacheté n° 542, déposé le 14 novembre 1930 par MM. LEMATTE, BOINOT et KAHANE ; pli cacheté n° 543, déposé le 7 août 1930 par M. Robert TRUFFAULT.

M. le Président prend la parole pour annoncer le décès de deux de nos membres :

Messieurs.

Au cours des vacances, vous avez tous appris la mort de notre ancien et illustre président Joseph Achille LE BEL, membre d'honneur de la Société chimique de France. Avec lui, disparaît non seulement un des membres les plus éminents de notre Société, mais encore l'un des plus anciens ; Le Bel en faisait partie depuis 1869.

Né à Péchelbronn en 1847, Le Bel fut élève de l'Ecole Polytechnique, puis directeur de l'usine de pétrole de Péchelbronn dont il avait hérité avec ses sœurs. Mais, attiré par les sciences pures et plus particulièrement par la chimie, malgré l'heureuse impulsion qu'il avait imprimée à ses usines, il réalisa son avoir et s'en vint à Paris, pour s'adonner à son penchant.

Elève momentané de Balard, au Collège de France, il passa chez Würtz à la Faculté de Médecine et y rencontra ce milieu si vivant, dans lequel se discutaient les théories de l'atomisme. C'est là qu'en 1874, en même temps que Van't Hoff en Hollande, et indépendamment de ce dernier, il mit au jour son immortelle création du carbone asymétrique. Le Bel a présenté ses conceptions avec toutes leurs conséquences d'une façon si complète que le temps n'y a apporté aucune retouche. Le Bel n'avait pas trente ans et acquit du même coup une renommée mondiale dont notre pays se glorifie à juste titre. Il n'existe pas un chimiste qui ne connaisse nécessairement le nom de Le Bel dès le début de ses études de chimie organique et ne reçoive des lois qu'il a découvertes une empreinte durable et féconde. Il est impossible de rêver une gloire plus universelle dans le domaine de la Chimie.

Le Bel ne se borna pas à énoncer des principes. Par des expériences toutes personnelles, il en vérifia les conséquences les plus importantes. Par exemple, il conçut et prépara lui-même synthétiquement de nouveaux corps à structure asymétrique qu'il isola de leurs racémiques, principalement par voie biologique; tandis que par des opérations appropriées il démontrait que le pouvoir rotatoire se perdait si l'on rendait égaux deux substituants d'un corps asymétrique.

Ses recherches sur les composés éthyléniques ne furent pas moins remarquables; elles conduisirent à cette conclusion que les 4 substituants étant dans un plan ne peuvent communiquer le pouvoir rotatoire à la molécule. Il n'est pas jusqu'au benzène dont la formule n'ait été discutée.

Enfin, Le Bel a généralisé la doctrine de l'asymétrie en montrant que les composés azotés sont également dédoublables. Depuis, on a multiplié les exemples et étendu la notion d'asymétrie, devenue d'une importance considérable dans les théories chimiques.

Je passe sous silence d'autres vues théoriques et des travaux expérimentaux sur le changement de signe optique suivant les substitutions apportées dans la molécule, sur la cristallographie des chloroplatinates d'amines plus ou moins substituées, sur la vie des levures, etc., pour rappeler que nous devons à Le Bel des travaux intéressants sur quelques hydrocarbures artificiels et sur les pétroles naturels, sur la séparation des alcools amyliques de l'alcool de fermentation. Chacun connaît aussi les colonnes de Le Bel et Henninger et le tube de Le Bel qui continuent à rendre, modifiés ou non, les plus grands services dans les séparations de liquides volatilisables.

Sur ses dernières années, Le Bel tourna ses pensées vers quelques problèmes biologiques et cosmogoniques, de haute portée philosophique.

Dans sa propre maison, il cultiva plantes et algues. Il rencontra même une algue génératrice d'ammoniaque qu'il ne put étudier à loisir, et il fonda un prix de 10.000 francs que notre Société est chargée de décerner à celui qui la retrouvera ou qui en découvrira une analogue. Ce petit problème cédait d'ailleurs le pas à un autre de portée plus audacieuse. Le Bel s'est demandé s'il n'existe pas, de par le monde, un rayonnement que le système solaire et, partant, la Terre, puissent capter pour maintenir leur énergie. A cet effet, il fit creuser chez lui un puits dans lequel il disposa des instruments enregistreurs dont il suivit longtemps la marche; mais ce travail ne nous est que partiellement connu.

Le Bel s'extériorisait bien peu depuis de longues années; ce n'est qu'il y a quelques mois, pourrait-on dire, que l'Académie des Sciences l'accueillit et que les pouvoirs publics lui accordèrent la cravate de Commandeur de la Légion d'Honneur. Il ne sollicitait, ni ne briguait ces honneurs qu'il méritait cependant à tant d'égards.

Notre Société a, du moins, la satisfaction de lui avoir rendu justice, en lui consacrant une de ses plus belles fêtes, lors de laquelle elle a célébré le Cinquantenaire du carbone asymétrique. Le monde entier a répondu à notre appel et nous sommes heureux

d'avoir provoqué, Le Bel vivant et se trouvant au milieu de nous, un hommage justifié à sa géniale découverte.

Si la Société a manifesté envers l'illustre savant une filiale et admirative déférence, elle a été payée de retour. Il y a quelques mois, Le Bel nous adressait 50.000 francs pour nos besoins urgents et voilà que sa pensée ultime a été pour nous. Vous savez qu'il institue la Société légataire universelle de ses biens. Nous n'avons pas, aujourd'hui, à faire état des conditions de ce legs généreux. Notre pensée doit être toute de reconnaissance et d'affection pour ce grand homme qui, non satisfait de nous avoir donné le meilleur de sa pensée, nous accorde aussi le bienfait des dons matériels.

Messieurs, je vous prie de consacrer quelques instants d'un pieux recueillement au souvenir de notre bienfaiteur.

Messieurs,

J'ai encore le regret de vous annoncer le décès, survenu le samedi 8 novembre, de M. Henry Gall, président de la Société de Chimie industrielle.

M. Gall était l'un de nos plus anciens membres ; il faisait partie de notre Société depuis 1883.

Il naquit en 1862 à Strasbourg et fit ses premières études à l'université de cette ville, mais comme tant d'autres, avant la conscription, en 1880, il quitta l'Alsace pour conserver la nationalité française et vint s'établir en France.

Ses premiers travaux, avec de Montlaur, portèrent sur l'électrolyse du chlorure de sodium, soit pour produire le chlore et la soude, soit pour obtenir le chlorate. Ce fut le point de départ d'une carrière industrielle hors de pair.

En 1889, il fonde avec Montlaur la Société d'Electrochimie ; plus tard, la Société des carbures métalliques. Par la création de cette Société, il mettait sur pied, en France, l'industrie du carbure de calcium et celle des produits électro-métallurgiques; quelques années après, il y adjoignait celle de la cyanamide, qui procurait au pays des engrais azotés. Pendant la guerre, une bonne partie de l'ammoniaque nécessaire à la fabrication de l'acide nitrique fut tirée de cette cyanamide.

Par la suite, diverses branches de l'électrochimie furent l'objet de développements considérables dans les usines appartenant aux Sociétés dont il faisait partie, et dans lesquelles, ses collègues, reconnaissant ses mérites et ses capacités exceptionnelles n'hésitèrent pas à le porter au premier rang, il était président de la Société d'Electrochimie, de la Société d'Electro-métallurgie et des aciéries électriques d'Ugine, de la Société des produits azotés.

Sa notoriété débordait le milieu purement technique, et des Sociétés, comme celle des Ingénieurs civils, la Société de Chimie industrielle le choisirent pour président.

On ne peut qu'admirer les efforts et les succès de M. Gall dans les heureuses applications de l'électro-chimie et de l'électro-métallurgie. Les besoins d'électricité considérables de ces industries ont

été la cause efficiente du captage de la houille blanche et, par suite, de l'utilisation de forces jusque-là perdues pour l'économie nationale. A ce titre seul, M. Gall mérite la reconnaissance du pays qu'il a contribué plus que tout autre à doter d'installations hydro-électriques.

Notre regret de la disparition de M. Gall s'avive de la pensée qu'une collaboration prochaine pouvait s'établir entre nos Sociétés lorsque la Maison de la Chimie serait édifiée. Nous savions que cette collaboration avait tout à gagner au contact de cet organisateur de premier ordre, dont l'autorité s'alliait à la courtoisie la plus délicate.

Nous nous associons à la Société de Chimie industrielle pour déplorer la perte de son président et présentons, à la famille de notre Collègue, l'expression de nos condoléances les plus émues.

M. le Président annonce que la Société chimique de Londres et la Société chimique Russe ont envoyé leurs condoléances à l'occasion de la mort de J.-A. Le Bel.

Sur les alcoyl-Py-quinoléines.

M. R. Delaby et Mlle J. Hiron ont généralisé la réaction de Skraup, en l'appliquant à l'action de l'aniline sur les homologues du glycérol, dans le but d'obtenir les homologues de la quinoléine *dans le noyau pyridique*. Le seul procédé de synthèse de ces composés connu jusqu'ici et possédant une allure un peu générale, consiste en effet à distiller les acides alcoylquinoléinecarboniques en présence de chaux sodée : mais ces acides, suivant les positions respectives des alcoyles et du carboxyle sont plus ou moins facilement accessibles.

Les alcoyl-*Py*-quinoléines ainsi obtenues sont des mélanges des isomères α et β, le premier étant de beaucoup prépondérant ; et ce fait expérimental démontre indirectement la formation intermédiaire d'un aldéhyde α-éthylénique R-CH=CH-CHO (cf. mécanisme de formation de la quinoléine de E. E. Blaise et M. Maire, *Bull.* (4), t. **3**, p. 671 ; 1908). Le mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Sur la pyrolyse d'huiles végétales à indice d'acétyle notable.

A côté des patientes séparations des acides gras de l'*huile de pépins de raisins*, dans le but d'isoler les acides-alcools qui peuvent s'y trouver (cf. E. André; E. Carrière, Brun et Mlle Cros), MM. R. Delaby et R. Charonnat ont pensé soumettre divers échantillons d'huile à l'action de la chaleur et dans le vide, dans des conditions identiques où l'huile de ricin se scinde en oenanthol (heptanal) et acide undécylénique. Ils ont également pyrolysé le savon sodique de l'huile de pépins ; et l'on sait que le ricinoléate de sodium se décompose ainsi en sébacate de sodium, méthylhexylcarbinol et la cétone correspondante.

Leurs expériences confirment que l'huile industrielle ne contient pas d'acide ricinoléique; elles montrent également qu'il ne s'y

trouve pas, en quantité appréciable, d'acide alcool éthyléaique susceptible de se rompre en aldéhyde saturé et acide non saturé.

MM. Delaby et Charonnat ont aussi chauffé dans le vide une *huile d'Hevea*, extraite de graines en provenance d'Indo-Chine. Le résultat est identique.

Les auteurs poursuivront ces décompositions thermiques au fur et à mesure des possibilités d'approvisionnement en matières premières.

M. Javillier communique, au nom de M[lle] Emerique et en son nom, un travail ayant pour titre *Données récentes sur l'activité vitaminique du carotène*.

M. Javillier rappelle où en était la question en avril dernier, au moment où il a fait sur ce sujet une conférence devant la Société. Depuis lors, en juillet, les auteurs ont publié leur méthode de purification du carotène qui consiste, en principe, à faire tomber, goutte à goutte, la solution sulfocarbonique du carotene dans l'alcool méthylique bouillant, en atmosphère d'azote, et à séparer le carotène précipité par filtration rapide, toujours en atmosphère d'azote. Le dispositif expérimental est décrit.

Un carotène cinq fois purifié par cette méthode, possède encore des propriétés vitaminiques manifestes, à peine atténuées par rapport au carotène initial.

En juillet, M. J. C. Drummond a, de son côté, publié un mémoire, d'où résulte la réalité du fait de l'activité vitaminique du carotène même purifié. L'accord se trouve dès lors réalisé sur ce point important entre tous les expérimentateurs: MM. von Euler et P. Karrer, M. J. C. Drummond et ses collaborateurs, et les présentateurs du présent travail.

Le filtrat méthylique provenant de la première purification du carotène n'a manifesté que de faibles propriétés vitaminiques.

Les auteurs discutent l'importance qu'il faut attribuer à cette constatation et exposent dans quelle mesure l'on est autorisé à écrire que le carotène « est » la vitamine A.

M. Javillier communique un deuxième travail, effectué également en collaboration avec M[lle] L. Emerique, et ayant pour objet des « *Recherches biochimiques sur le rubrène* ».

Ce travail a été entrepris en raison de certaines analogies de propriétés, évidemment superficielles, entre le rubrène et le carotène, carbures très différents au point de vue de la constitution.

Le rubrène n'a manifesté chez le rat, à des doses de 12/100 à 25/100 de mgr., aucune activité vitaminique A. Les animaux traités sont morts en même temps que les témoins carencés et non traités.

Les auteurs ont recherché si ce résultat n'était pas lié à une certaine toxicité du rubrène vis-à-vis du rat ou à une non absorption du pigment. La toxicité du rubrène, à des doses allant jusqu'à cinq millgr. *pro die* et par rat, est pratiquement nulle. L'absorption paraît réelle, mais limitée à une fraction du rubrène ingéré. Le rubrène n'a pas été retrouvé dans les organes ; s'il y est fixé, c'est

sous forme d'un dérivé incolore. 75 0/0 du rubrène ingéré ont été retrouvés dans les fèces et dosés par la méthode spectrophotométrique; on peut dès lors apprécier à 25 0/0 la fraction du rubrène absorbé.

M. LÉGER présente quelques observations relatives à un travail de MM. C. S. Gibson et J. L. Simonsen, intitulé « Recherche sur la constitution des aloïnes ». Il ne peut admettre la formation de la norbarbaloïne des auteurs dans l'action des halogènes sur la barbaloïne, laquelle ne s'accorde pas avec les faits qu'il a observés en 1909.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 107. — Constitution chimique et effet Raman : composés acétyléniques; par MM. BOURGUEL et P. DAURE.

(3.10.1930.)

Bien que relativement récent, le nouveau phénomène d'optique découvert en 1928 par le physicien hindou C.V. Raman (1) a déjà suscité un grand nombre de travaux; intéressant au point de vue de la physique pure, il apparaît chaque jour de plus en plus que son utilisation en chimie deviendra rapidement féconde.

On sait que l'effet Raman est un effet secondaire de la diffusion de la lumière par les molécules des milieux transparents. Ces milieux, même « optiquement purs », traversés par un faisceau lumineux, deviennent le siège d'une émission de lumière observable en particulier dans une direction normale au faisceau incident.

L'analyse spectrale de la lumière ainsi émise par un milieu non fluorescent éclairé par de la lumière monochromatique de fréquence N_0 montre :

a) un phénomène principal : émission de lumière de fréquence N_0;

b) un phénomène secondaire : émission de radiations différentes de celles du faisceau incident et notablement moins intenses. Les fréquences des radiations nouvelles ont pour valeur $N_0 \pm n$, $N_0 \pm n_2$ . . . $N_0 \pm n_p$; n_1 n_2 n_3 . . . n_p indépendantes de N_0, sont caractéristiques du milieu; on les appelle fréquences caractéristiques du milieu ou fréquences Raman et on les exprime en nombre d'ondes par centimètre ou par millimètre; nous choisirons dans ce mémoire la première notation.

Les raies de fréquences $N_0 + n$ sont appelées raies positives; les raies de fréquences $N_0 - n$ sont les raies négatives. Au point de vue chimique, les raies négatives seules offrent de l'intérêt, car leur

(1) C. V. RAMAN, *Ind. J. of Physic*, 1928, t. 2, p. 387.

intensité ne dépend pas de leur place; au contraire celle des raies positives décroît très rapidement quand n croît et, comme elles n'apportent pas de renseignement complémentaire sur la constitution chimique, nous les avons négligées.

Les raies Raman sont relativement peu nombreuses tant que les milieux sont simples; leur nombre croît au fur et à mesure que croît la complexité de la molécule; il semble bien qu'elles ne forment pas de séries.

Elles sont faciles à produire car toutes les radiations, même celles du domaine des rayons X provoquent leur apparition. Il est particulièrement commode d'employer comme radiation excitatrice les radiations 4066,6 et 4358,3 de l'arc au mercure qui sont fortes et dont l'émission secondaire se produit en général dans une région spectrale où le mercure n'a que des raies très faibles, moins intenses que les raies à étudier.

L'effet Raman est faible; mais cet inconvénient se corrige facilement par l'emploi de poses de durée adaptée à l'intensité du phénomène.

Il se produit dans tous les milieux transparents, gazeux, liquides, solides; les liquides sont évidemment d'un emploi plus facile. Les fréquences caractéristiques ne dépendant pas de la température, on peut employer les gaz liquéfiés; seule l'intensité des raies varie.

Enfin dans les mélanges sans association moléculaire, les spectres des différents corps se superposent, les intensités respectives étant proportionnelles aux densités moléculaires.

Les spectres Raman constituent donc des documents caractéristiques d'une architecture moléculaire et comme tels, rendront en chimie des services de deux ordres bien distincts :

a) ils permettront de réaliser l'analyse spectrale organique tant qualitative que quantitative puisqu'il y a proportionnalité entre l'effet et la densité moléculaire et ceci avec la précision donnée par la photométrie photographique.

b) On peut d'autre part espérer dès à présent que les indications fournies par les spectres Raman pourront être utilisées à la détermination de la structure de nos composés. Les fréquences Raman mesurent en effet l'énergie mise en jeu par les vibrations des atomes ou des groupes d'atomes à l'intérieur de la molécule; elles correspondent aux fréquences d'absorption de la molécule dans l'infrarouge. Le schéma élémentaire suivant correspondant aux raies négatives en rend compte facilement : quand un quantum de lumière incidente ou photon transportant l'énergie $h\nu_0$, ou, en nombre d'ondes par centimètre chN_0 (c = vitesse de la lumière) rencontre une molécule, une des liaisons entre atomes entre en vibration et absorbe la portion $c\,h\,n_p$ de l'énergie; le reste $c\,h\,(N_0 - n_p)$ est réémis sous forme de lumière de fréquence $c\,(N_0 - n_p)$. Les fréquences des spectres sont donc caractéristiques des liaisons chimiques et l'expérience a en effet déjà permis de reconnaître parmi toutes les raies des spectres celles qui sont caractéristiques des liaisons C-H, C=C, C=O C≡N, celles du noyau benzénique, etc.

L'énergie mise en jeu dans la vibration des liaisons dépend non seulement de la nature de la liaison, mais sans doute aussi de sa

place dans la molécule et de la nature des substitutions voisines; c'est ainsi qu'en comparant la valeur des fréquences des liaisons H-C, on peut immédiatement savoir si le carbone est primaire, secondaire ou tertiaire, s'il appartient à un noyau benzénique ou à une double liaison (2). Il n'est donc pas déraisonnable de prévoir que l'on saura un jour déduire la formule développée d'un composé du simple examen son spectre Raman.

Description du montage.

Le dispositif optique est indiqué par la figure 1.
L = lampe à vapeur de mercure horizontale.
C = condenseur.
T = tube à observation de 2 à 10 cm³.
L' = image de la lampe dans le tube-observation.
l, *l'* lentilles qui projettent l'image L' diffusée latéralement sur la fente d'un spectrographe à grande ouverture $\frac{f}{3}$ (3).

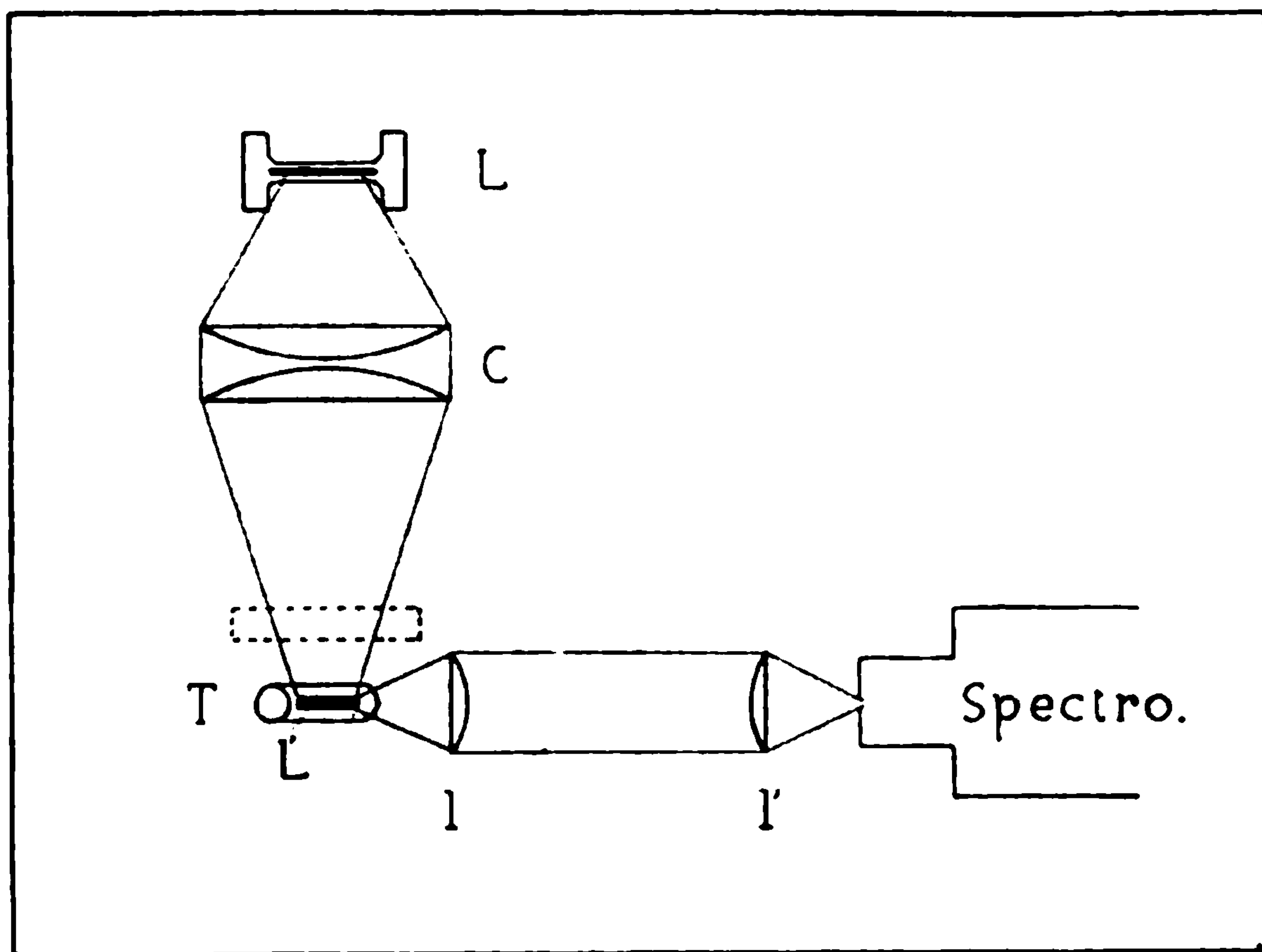


Fig. 1.

Une cuve contenant une solution absorbante peut en outre être interposée sur le trajet de la lumière incidente pour éliminer certaines radiations de l'arc au mercure.

Le liquide étudié doit présenter une qualité essentielle : ne pas être fluorescent. Or, les liquides les plus purs, préparés dans les conditions ordinaires ont toujours une certaine fluorescence qui donne un voile continu s'étendant du côté des grandes longueurs

(2) Voir en particulier A Dadieu et K. W. Kohlrausch, *D. ch. G.*, 1930, t. 63, p. 251.

(3) Ce Spectrographe a été décrit par P. Daure dans la *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 1928, t. 7, p. 450.

d'onde, recouvrant par conséquent les raies Raman au point de les masquer. Un procédé classique très efficace consiste à redistiller le liquide en vase clos dans un vide aussi bon que possible et à basse température. Le tube à observation T (*fig.* 2) a été conçu pour permettre l'élimination de la fluorescence ; il est scellé sous vide pendant l'ébullition du liquide en *b* et en *t* de telle façon qu'il ne renferme plus d'autre gaz que la vapeur du corps à étudier. On

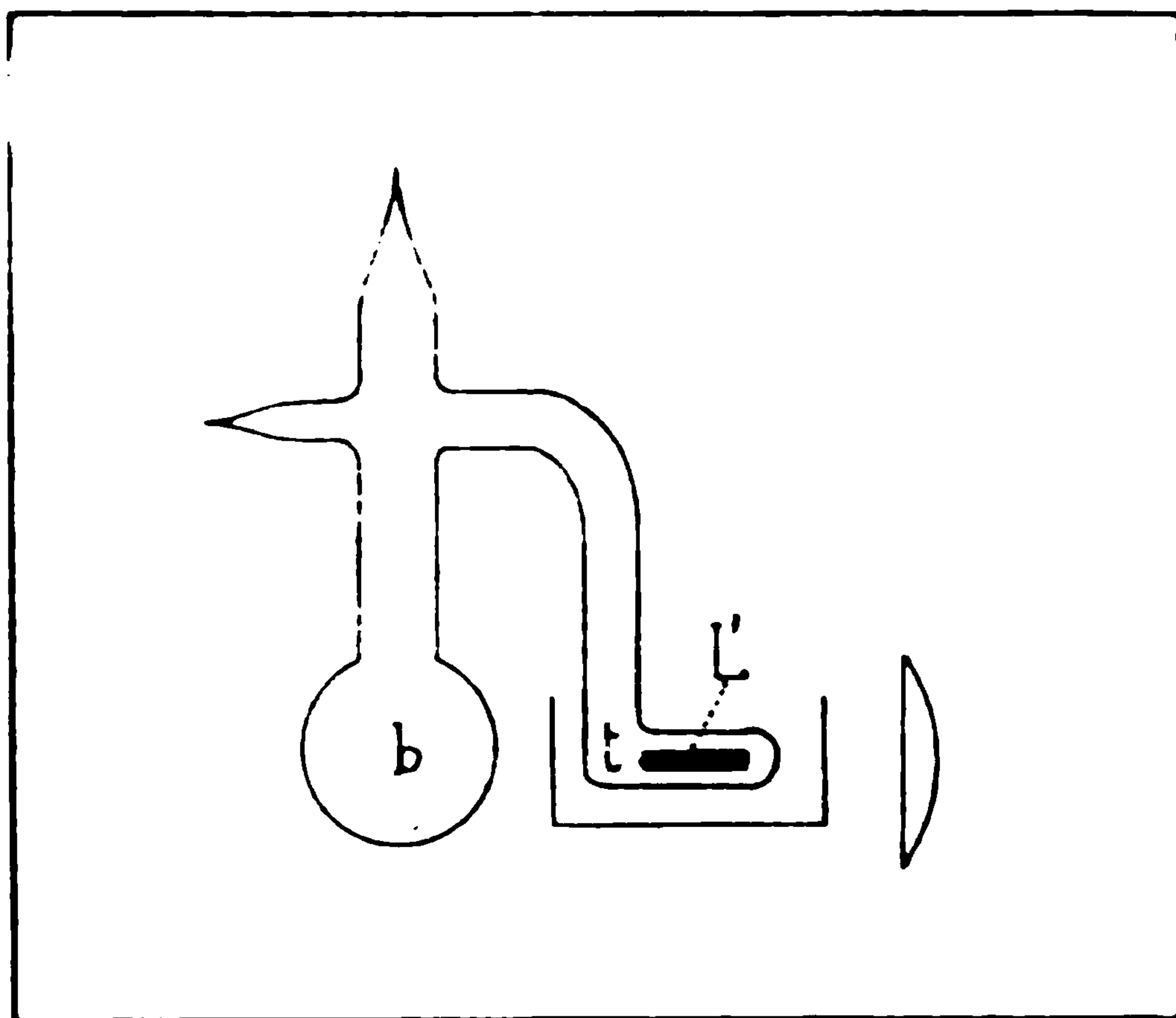


Fig. 2.

distille ensuite lentement plusieurs fois de *b* en *t* en reversant entre deux distillations le liquide de *t* en *b* pour laver *t*. Une dernière distillation remplit *t*. La face d'observation doit être bien transparente et homogène ; dans ce but on étire *t* avant soufflage non pas suivant l'axe comme à l'ordinaire, mais latéralement, vers le haut par exemple. Le tube *t* est plongé dans une cuve à faces parallèles contenant un liquide d'indice convenable pour éliminer approximativement l'effet de dioptre à travers la face de sortie.

Le spectrographe ayant son optique en verre, les radiations incidentes utilisées ont été limitées à 4046,6 Å et 4358,3 Å. Pour identifier les raies Raman dues à l'une ou à l'autre des radiations, deux poses ont été effectuées : dans l'une d'elles, on a supprimé le phénomène dû à 4046,6 en arrêtant cette radiation avant le tube T par une cuve de sulfate de quinine. Théoriquement une seule pose excitée par 4358,3 suffirait ; mais les raies des liaisons H — C tombent alors dans une région de faible sensibilité des plaques : il est commode d'autre part d'avoir un contrôle à l'aide d'une deuxième excitation. Toutefois nos composés acétyléniques ont un reste de fluorescence qui nous a quelquefois interdit l'emploi de la radiation violette.

Pour la détermination des longueurs d'onde, deux spectres de l'arc au fer encadrent chaque spectre Raman. La dispersion du

spectrographe variant de 24 à 40 Å par mm. suivant la région, la précision moyenne de nos mesures ne dépasse pas une unité Å, soit environ 4 à 5 ondes par cc. Nous avons laissé dans nos tableaux 4 chiffres significatifs bien que le dernier ne soit donc connu qu'à 5 unités près.

Le document concernant un composé n'est complet que s'il comporte non seulement la position des raies Raman mais encore leur intensité relative; nous nous sommes bornés à les classer en 4 catégories : fortes (F.), assez fortes (a. F.), moyennes (m.), faibles (f.) ; exceptionnellement nous avons utilisé les dénominations très fortes (T. F.) et très faibles (t. f.).

Ajoutons pour terminer que la radiation 4358,3 est accompagnée de 2 radiations satellites plus faibles et d'intensité décroissante 4347,5 et 4339,2. Aussi chaque fréquence caractéristique reproduit-elle le triplet du mercure; toutefois on ne peut distinguer les satellites que pour les raies Raman fortes et encore ne distingue-t-on en général que la première. Ces satellites ne constituent donc pas une gêne. De même 4046,6 est accompagnée de 4077,8 (4).

Les courbes des planches I et II reproduisent l'étude, au microphotomètre de Chalonge et Lambert, de deux spectres Raman, ceux de $C^6H^5-C{\equiv}CH$ et de $C^6H^5-C{\equiv}C-CH^3$; les ordonnées étant proportionnelles à la quantité de lumière qui passe au travers du cliché, les dépressions indiquent donc la place des raies.

Le spectre de $C^6H^5-C{\equiv}CH$ est très poussé pour mettre en évidence les raies produites par les satellites de 4358,3; le second est un cliché normal.

On remarquera d'abord sur la droite la tache très large produite par la diffusion normale, la tache de 4358,3 recouvrant d'ailleurs 4347,5 et 4339,2. Toutes les autres raies sont des raies Raman sauf six à gauche qui appartiennet au mercure.

Sur le premier cliché, la raie 4800 (qui est celle de la triple liaison (fréquence caractéristique 2110) est très forte; aussi est-elle accompagnée de 4787 excitée par 4347,5 et de 4779 excitée par 4339,2. De même 4673, 4545, 4497, 4415 sont des satellites dus à 4347,5 respectivement de 4685, 4557, 4509, 4427. Ce spectre présente en outre une raie positive 4327 symétrique de 4390.

Composés étudiés.

Nous étudierons dans ce mémoire l'influence d'une liaison acétylénique sur le spectre Raman des composés suivants :

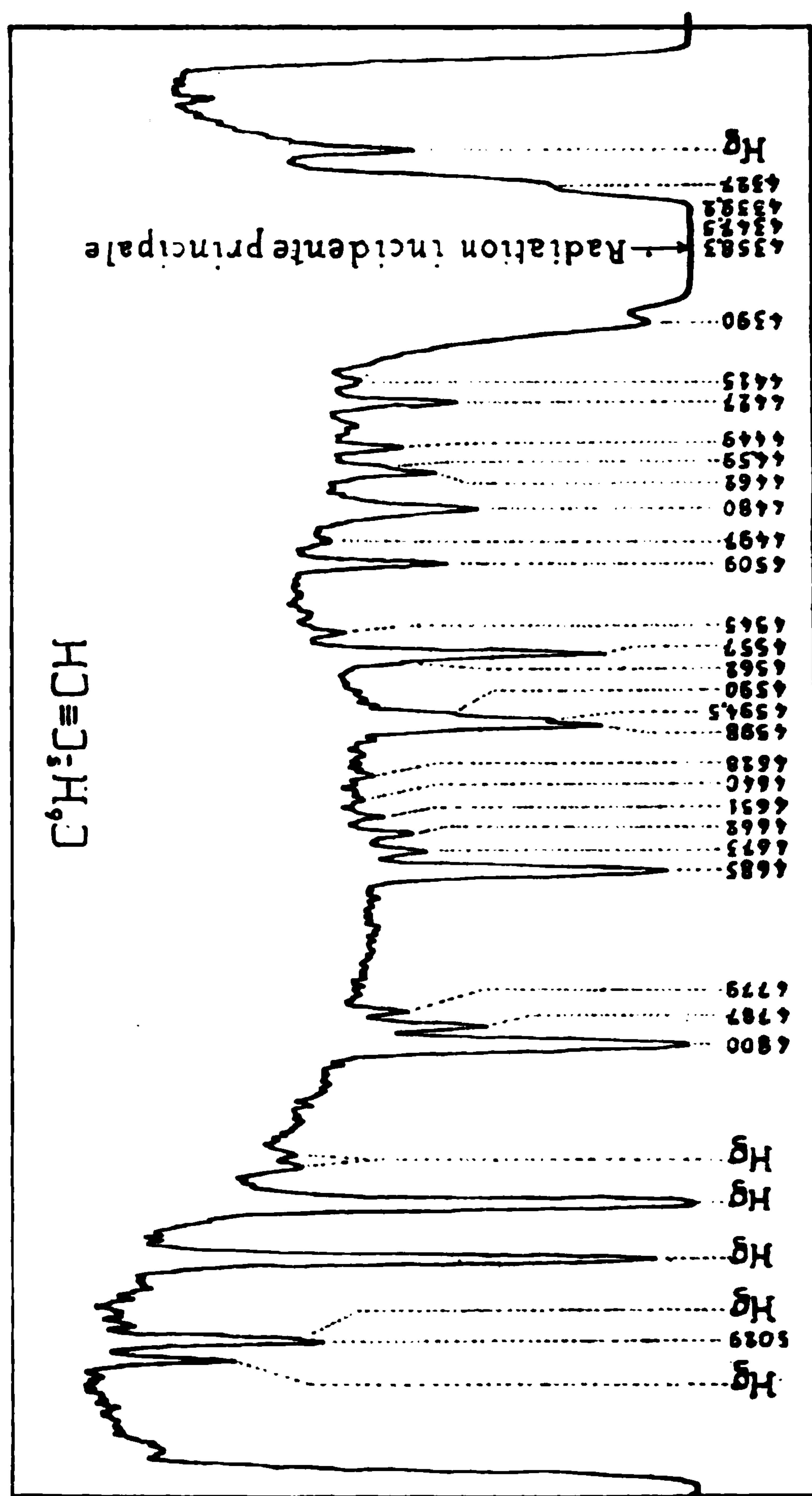
8 carbures : l'hexine, l'heptine, l'octine vrais, le méthylamylacétylène ou β-octine, le phénylacétylène, le phénylpropépine vrai ou benzylacétylène et le méthylphényl acétylène ou phénylpropine β.

1 alcool tertiaire : le diméthyléthine carbinol

1 éther-sel : l'octinoate de méthyle

1 dérivé chloré : le phénylacétylène chloré.

(4) On trouvera des détails complémentaires expérimentaux et théoriques dans le mémoire de P. Daure aux *Ann. d. Phys.*, 1929, t. 12, p. 375.



L'ensemble des déterminations expérimentales est résumé sur la planche III où sont dessinés les spectres en fréquence Raman.

Raies dues à la liaison acétylénique.

1° On voit que tous les composés acétyléniques possèdent une raie forte dans la région 2100-2300, région où l'on n'a jusqu'ici signalé aucune raie de carbures ou d'alcool saturés ou éthyléniques. Nous pouvons donc considérer cette région comme caractéristique de la liaison $-C \equiv C-$. Nous avons d'ailleurs vérifié sur les composés

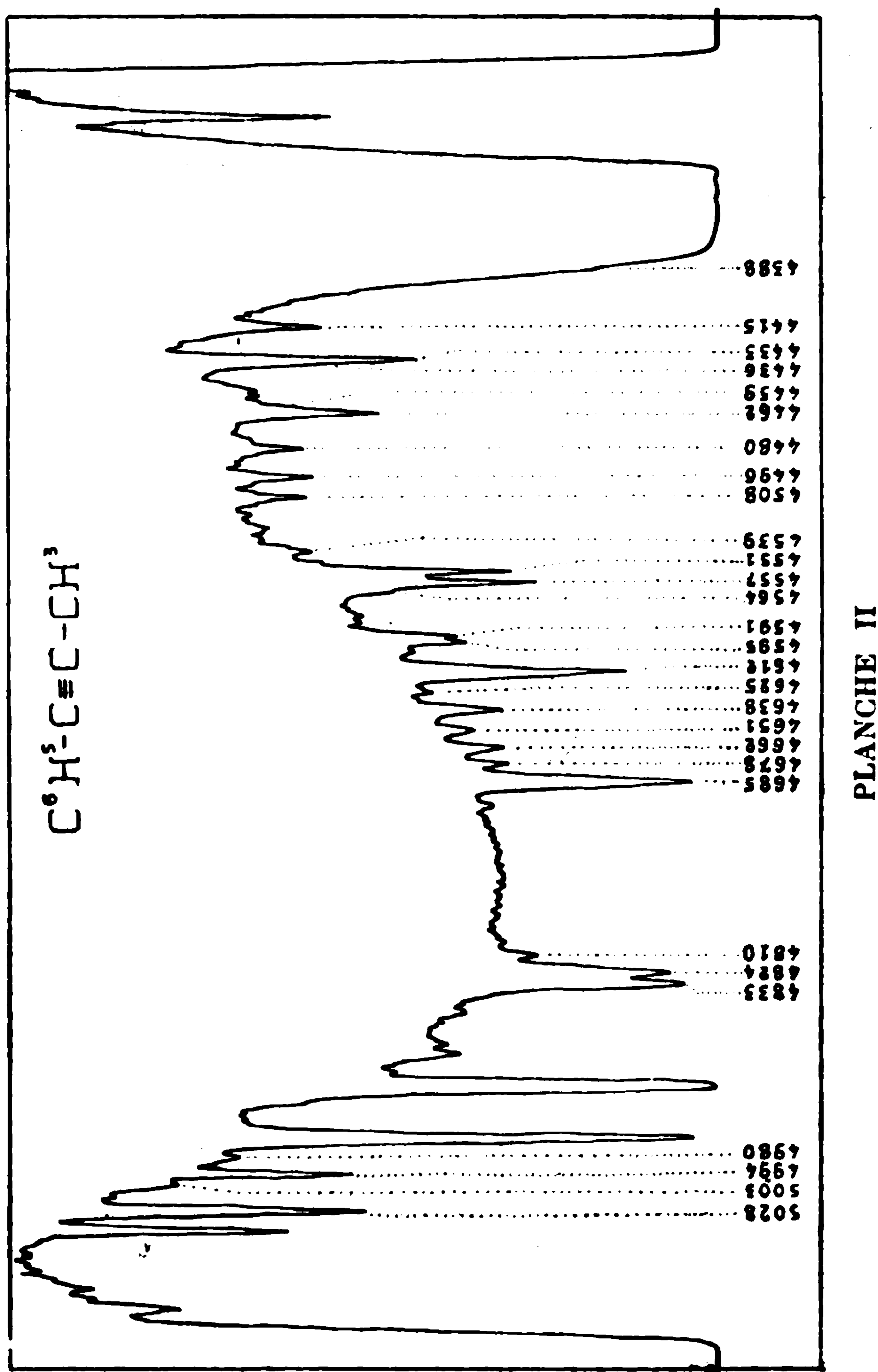


PLANCHE II

aromatiques que ces raies disparaissent en même temps que la triple liaison quand on fixe 2 ou 4 atomes d'hydrogène (voir le mémoire suivant).

Les composés acétyléniques vrais et bisubstitués se distinguent immédiatement les uns des autres : la fréquence caractéristique de la liaison acétylénique vraie est pratiquement constante et égale à 2120 ; celle de la liaison bisubstituée est plus grande, elle varie entre 2200 et 2300; le remplacement de l'hydrogène par un groupement CH^3,Cl,CO^2CH^3 a donc comme résultat une augmentation de la fréquence.

Il est remarquable, en outre, que les deux carbures méthylés nous ont donné deux raies voisines; ce résultat est surprenant et nous ne savons pas encore s'il faut penser que ces deux raies caractérisent la même liaison, ce qui est anormal, ou bien s'il faut admettre que le mode de préparation de ces carbures conduit à un mélange de 2 isomères (5).

La fréquence correspondante de l'acétylène avait été trouvée égale à 1960 (6); ce résultat confirme ce que nous avons dit plus haut sur l'influence des substitutions : puisque dans l'acétylène les atomes de C ne portent que de l'H, la fréquence doit être plus faible.

2° Les acétyléniques vrais possèdent ensuite une raie faible voisine de 3305 (7). On doit penser que c'est là la raie caractéristique de la liaison $\equiv$C-H car la région voisine de 3000 est la région des liaisons entre C et H; l'acétylène possède d'ailleurs cette raie (3320).

3° Une autre raie semble aussi liée à l'existence de la triple liaison, raie assez forte dont la fréquence se retrouve à 345 dans l'hexine, l'heptine, l'octine vrai, à 355 dans le phénylacétylène à 325 dans le phénylpropine, entre 365 et 385 dans les substitués. Elle disparaît dans les composés éthyléniques correspondant aux carbures aromatiques (voir mémoire suivant). En outre, lors des substitutions de l'hydrogène terminal par CH^3 ou CO^2CH^3 dans l'heptine vrai, cette raie se déplace légèrement vers les grandes fréquences et on peut remarquer que son déplacement reproduit en plus petit celui de la raie acétylénique 2120. Il en est de même si l'on compare les spectres du phénylacétylène et des deux dérivés substitués qui l'encadrent sur la planche III : le déplacement de la raie 355, reproduit en petit celui de la raie acétylénique 2111.

Il semble bien qu'il y a là plus qu'une simple coïncidence et nous pensons que l'on doit rendre la triple liaison responsable de la présence de cette raie assez forte.

Comparaison des spectres.

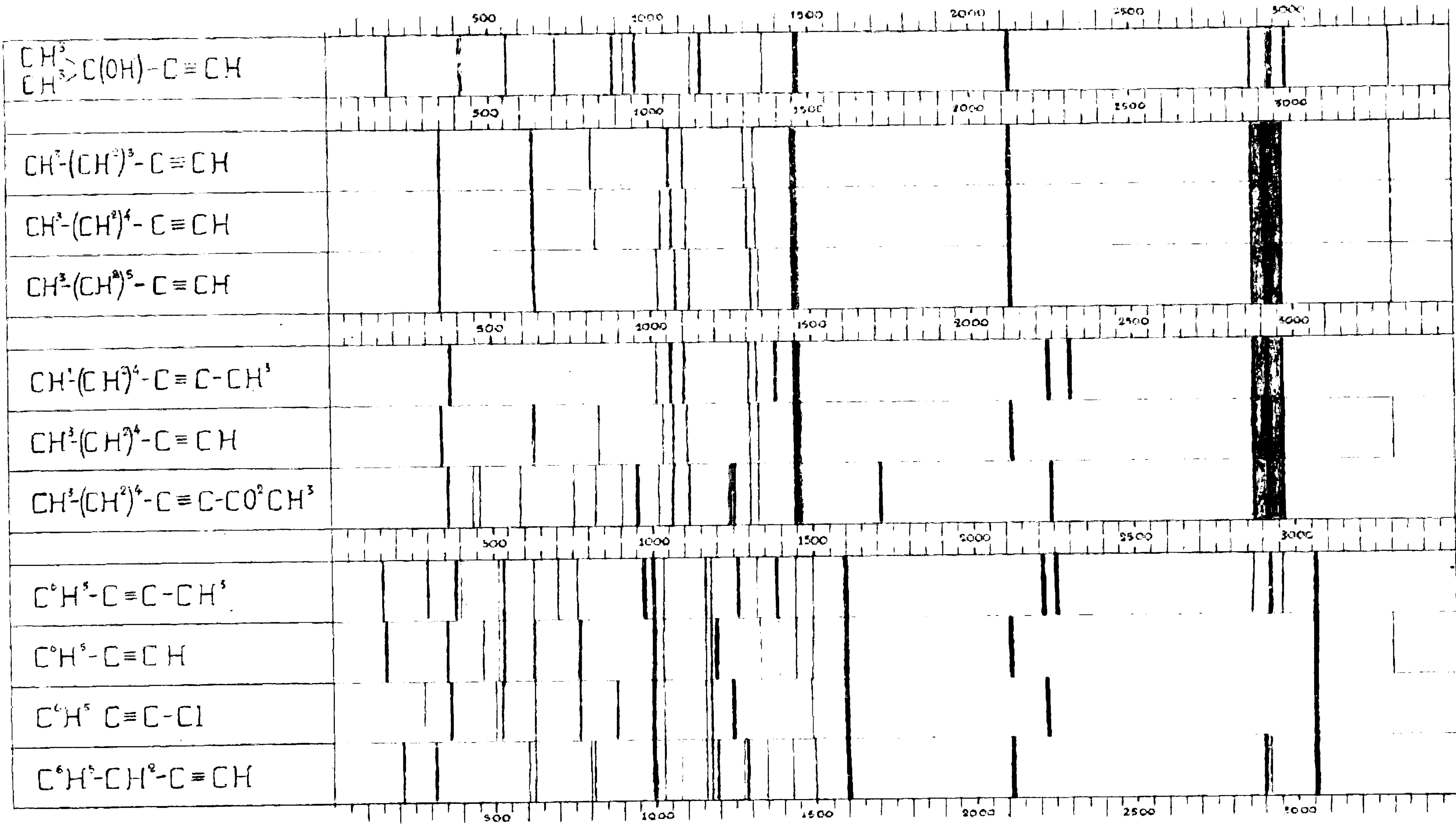
On a rapproché sur la planche III, les spectres des composés présentant des analogies de structure.

Si l'on compare d'abord l'hexine, l'heptine et l'octine vrais qui ne diffèrent que par un ou deux CH^2, on voit que leurs spectres se ressemblent beaucoup : un certain nombre de raies restent fixes, ce sont d'abord les raies acétyléniques précédentes 2120, 3305 et 345, puis la forte bande autour de 1450, bande que l'on retrouve dans tous les composés aliphatiques et attribuée aux liaisons entre carbones –C – C–, ensuite le groupe 2870-2970 qui, à priori doit

(5) Ces carbures sont préparés par action du sulfate diméthylique sur le dérivé sodé du carbure à n-1 atomes de carbone en solution éthérée.

(6) P. DAURE, *Ann. d. Phys.*, 1929, t. 12, p. 375.

(7) $C^6H^5-CH^2-C\equiv CH$ ne nous a pas donné cette raie; elle doit vraisemblablement être masquée par le voile d'un résidu de fluorescence dont nous n'avons pu nous débarrasser.



CH3>C(OH)-C≡CH
CH3
CH3-(CH2)3-C≡CH
CH3-(CH2)4-C≡CH
CH3-(CH2)5-C≡CH
CH3-(CH2)4-C≡C-CH3
CH3-(CH2)4-C≡CH
CH3-(CH2)4-C≡C-CO2CH3
C6H5-C≡C-CH3
C6H5-C≡CH
C6H5 C≡C-Cl
C6H5-CH2-C≡CH
500
1000
1500
2000
2500
3000

être fixe puisqu'il caractérise les liaisons H-C des CH^2 et CH^3 aliphatiques et enfin une raie faible 633.

L'augmentation du nombre des chaînons CH^2 semble ne se traduire que par un déplacement très faible mais indéniable de deux groupes, de deux raies (1327, 1300, 1105, 1057 dans l'hexine) vers les grandes fréquences quand le poids moléculaire augmente.

Le second groupe de corps représente l'heptine vrai, avec, de part et d'autre, deux corps qui n'en diffèrent que par le remplacement de l'hydrogène terminal par CH^3 et CO^2CH^3. On doit bien entendu retrouver ici, et on l'y retrouve en effet, la bande 1450 et le groupe 2870-2980; de plus, les deux groupes de deux raies dont il a été question quelques lignes plus haut subsistent, pratiquement non déplacés; il est donc probable que ces raies caractérisent les chaînes $-(CH^2)^n-C\equiv$.

Dans le spectre de l'octine substitué apparaît une raie assez forte, 1375; comme la seule différence avec l'heptine vrai réside dans le remplacement de H par CH^3, on est tenté d'attribuer cette raie à la liaison $\equiv C-C(H^3)$; cette hypothèse est corroborée par le fait que nous voyons apparaître à nouveau cette raie quand on remplace H du phénylacétylène par CH^3.

Enfin, la raie 1711 de l'octinoate de méthyle doit être attribuée à la liaison $C=O$, car elle se retrouve dans les éthers-sels et dans les cétones.

Le dernier groupe de spectres se rapporte à 4 composés aromatiques; ils présentent en commun un certain nombre de fréquences caractérisant le noyau, fréquences que l'on retrouve dans la benzine et dans les noyaux monosubstitués tels que le toluène ou l'éthylbenzène : ce sont 623, 1000, 1030, 1600 caractéristique des doubles liaisons aromatiques, 3055 ou 3600 de la liaison hydrogène-carbone des noyaux. Nos quatre spectres ont ensuite un groupe de deux raies faibles 1160 et 1180; la première appartient aussi au toluène et à l'éthylbenzène, la seconde à la benzine; on les retrouve dans presque tous les éthyléniques aromatiques que nous étudierons dans le mémoire suivant; ces deux raies semblent devoir être attribuées aux noyaux ou tout au moins aux noyaux portant une chaîne latérale. Enfin, une raie faible 1500 se retrouve dans les 4 composés.

Notre attention a été particulièrement attirée par une raie assez forte de la région 1200 (1195 et 1200 pour les deux carbures vrais, 1247 et 1262 pour les deux bisubstitués). Il est nettement visible sur la planche III que les déplacements de cette raie reproduisent, avec une amplitude moitié environ, les déplacements de la raie acétylénique; ceci nous conduit à penser que cette raie assez forte caractérise la liaison du noyau avec la chaîne latérale. On la retrouve à 1200 environ dans le toluène, l'éthylbenzène, le styrolène, l'allyl et le propénylbenzène, le phényltriméthylène, le 2-bromo allylbenzène (8). Dans les composés acétyléniques, les substitutions sur la triple liaison réagiraient par induction sur la liaison noyau-chaîne latérale voisine, par suite de leur forte influence sur la fréquence acétylénique elle-même.

(8) Pour les 5 derniers corps, voir le mémoire suivant.

Déterminations expérimentales.

Hexine vrai.

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
4672	4046,6	3308	3308	f.	
5006	4358,3	2964	2965	m.	
4599	4046,6	2968			
4997	4358,3	2932	2934	F.	Bande
4592	4046,6	2935			
4994	4358,3	2920	2920	F.	
4991	4358,3	2908	2908	F.	
4586	4046,6	2907			
4882	4358,3	2872	2870	m.	
4578	4046,6	2868			
4802	4358,3	2120	2121	F.	
4789	4347,5	2121			
4464	4077,3	2122			
4426,5	4046,6	2120			
4653	4358,3	1453	1453	m.	Bande
4649	»	1434	1434	F.	
4626	»	1327	1327	f.	
4620	»	1300	1300	f.	
4579	»	1105	1105	m.	
4236	4046,6	1105			
4569	4358,3	1057	1058	m.	
4227,5	4046,6	1058			
4562	4358,3	1024	1024	t. f.	?
4519	»	815	815	f.	
4482	»	633	633	f.	Diffuse
4433	»	386	386	f.	
4425	»	345	345	m.	

Heptine vrai $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv OH$.

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
4672	4046,6	3308	3308	f.	
5005	4358,3	2964	2966	m.	
4599	4046,6	2968			
4993	4358,3	2916	2916	F.	Bande
4588	4046,6	2916			
4981	4358,3	2868	2868	m.	
4580	4046,6	2868			
4802	4358,3	2119	2121	F.	
4789	4347,5	2121			
4427	4046,6	2123			
4655	4358,3	1462	1462	m.	Bande
4650	»	1439	1439	F.	
4627	»	1332	1332	f.	
4621	»	1304	1304	m.	
4581	»	1115	1112	m.	
4327	4046,6	1110			
4572	4358,3	1072	1069	m.	
4229	4046,6	1066			
4564	4358,3	1033	1033	f.	Bande
4523	»	835	835	f.	
4482	»	633	633	f.	Bande
4425	»	345	345	m.	

Octine vrai $CH^3-(CH^2)^5-C\equiv CH$.

Longueur d'oude	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
4672	4046,6	3308	3308	f.	
5006	4358,4	2968	2968	m.	Bande
4599	4046,6	2668			
4496	4358,8	2928	2931	F.	
4592	4046,6	2935			
4492	4358,3	2912	2912		
4587	4046,6	2912			
4980	4358,3	2864	2862	m.	
4577	4016,6	2859			
4802	4358,3	2119	2121	F.	
4789	4046,6	2121			
4404	4077,8	2122			
4427	4046,6	2123			
4653	4358,3	1453	1453	m.	Bande
4650	»	1439	1439	F.	
4627	»	1336	1336	f.	
4623	»	1313	1313	m.	
4582	»	1120	1120	m.	
4573	»	1077	1077	m.	
4561	»	1019	1019	f.	
4483	»	638	638	f.	
4425	»	345	345	m.	

Méthyl amylacétylène $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-CH^3$.

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
5006	4358,3	2968	2965	m.	
4598	4046,6	2963			
4994	4358,3	2920	2920	F.	Bande
4589	4046,6	2921			
4978	4358,3	2856	2858	m.	
4576	4046,6	2859			
4845	4358,3	2304	2305	F.	
4463	4046,6	2306			
4828	4358,3	2231	2233	F.	
4449	4046,6	2235			
4653	4358,3	1453	1453	m.	
4653	»	1439	1439	a. F.	
4638	»	1383	1384	a. F.	
4287	4046,6	1386			
4626	4358,3	1327	1327	f.	
4620	»	1299	1299	m.	
4579	»	1105	1105	m.	
4570	»	1062	1062	f.	
4431	»	376	376	a. F.	

Octinoate de méthyle $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-COCH^3$

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
5005	4358,3	2964	2964	m.	
4993	»	2916	2916	a. F.	Bande
4980	»	2864	2864	m.	
4830	»	2240	2239	T. F.	
4816	4347,5	2238			
4710	4358,3		1713	F.	
4686	»		1604	t. f.	?
4655	»		1462	m.	Bande
4649	»		1434	a. F.	
4626	»		1327	f.	
4621	»		1302	f.	
4611	»		1257	m.	
4580	»		1100	f.	
4571	»		1067	f.	
4561	»		1018	f.	
4547	»		952	a. F.	
4537	»		903	f.	
4520	»		820	f.	
4506	»		751	f.	
4472	»		583	f.	
4448	»		462	f.	
4444	»		442	f.	
4430	»		371	a. F.	

Méthyl-3-butine-1-ol-3 $(CH^3)^2-C(OH)-C\equiv CH$.

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
4671	4046,6		3303	f.	
5010	4358,3	2984	2986	F.	
4603	4046,6	2987			
4998	4358,3	2936	2936	F.	Bande
4594	4046,6	2944			
4591	»	2930			
4981	4358,3	2868	2868	f.	
4578	4046,5	2868			
4802	4358,3	2119	2119	F.	
4789	4347,5	2121			
4426	4046,6	2118			
4653	4358,3	1455	1455	a. F.	Bande
4300	4046,6	1455			
4633	4358,3	1360	1359	f.	
4282	4046,6	1358			
4594	4358,3	1176	1174	m.	Bande
4248	4046,6	1172			
4585	4358,3	1134	1134	f.	
4241	4046,6	1133			
4210,5	»		962	m.	
4205	»		931	f.	
4198	»		891	m.	
4497,5	4358,3	709	709	a. F.	
4486	4347,5	710			
4166	4046,6	708			
4467	4358,3	558	558	m.	
4139,5	4046,6	557			
4438	4358,3	411	408	m.	Diffuse
4114	4046,6	404			
4394	4358,3	186	185	a. F.	
4324	positive	183			

Phényl acétylène $C^6H^5\text{-}C{\equiv}CH$.

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	Fréquence Raman (Moyenne)	Force	Observations
4669	4046,6		3294	f.	
5029	4358,3		3059	a. F.	
4800	»	2111	2111	T. F.	
4787	4347,5	2112			
4778	4339,2	2111			
4685	4358,3	1599	1601	T. F.	
4673	4347,5	1603			
4662	4358,3		1494	f.	
4651	»		1444	f.	
4040	»		1392	t. f.	
4628	»		1336	t. f.	
4598	»		1195	F.	
4594,5	»		1178	m.	
4590	»		1158	f.	
4563	»		1029	f.	
4557	»	1000	1000	F.	
4545	4347,5	1000			
4509	4358,3	766	766	a. F.	
4497	4347,5	765			
4480	4358,3		623	m.	
4462	»		533	m.	
4459	»		517	f.	
4449	»		467	f.	
4427	»	355	356	m.	
4416	4347,5	357			
4490	4358,3	165	166	a. F.	
4327	Positive	167			

Méthylphénylacétylène $C^6H^5-C \equiv C-CH^3$.

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
5028	4358,3		3055	a. F.	
5003	»		2956	f.	
4994	»		2920	F.	
4980	»		2904	f.	
4833	»		2253	T. F.	
4824	»	2214	2213	T. F.	
4810	4347,5	2212			
4685	4358,3	1599	1599	T. F.	
4672	4347,5	1598			
4662	4358,3		1494	f.	
4651	»		1444	f.	
4638	»		1383	m.	
4625	»		1322	t. f.	
4612	»	1262	1262	F.	
4601	4347,5	1263			
4595	4358,3		1179	m.	
4591	»		1162	m.	
4564	»		1033	f.	
4557	»		1000	a. F.	
4581	»		971	a. F.	
4508	»		761	f.	
4496	»		702	f.	
4480	»		623	f.	
4462	»		533	m.	
4459	»		517	f.	
4436	»		401	f.	
4433	»		386	a. F.	
4415	»		294	m.	
4388	»		155	m.	

1-Chlorophénylacétylène $C^6H^5-C{\equiv}C-Cl$.

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	Fréquence Raman (Moyenne)	Force	Observations
5029	4358,3		3059	m.	
4826	4358,3	2223			
4813	4347,5	2225	2224	T. F.	
4808	4339,2	2225			
4685	4358,3	1599	1601	T. F.	
4674	4747,5	1603			
4660	4358,3		1485	f.	
4619	»		1247	F.	
4594	»		1176	f.	
4590	»		1158	f.	
4557	»	1000	1000	F.	
4545	4347,5	1000			
4533	4358,3		884	m.	
4509	»		766	f.	
4480	»		623	f.	
4460	»		522	m.	
4456	»		502	f.	
4429	»		366	a. F.	
4413	»		284	f.	

Phénylpropine vrai $C^6H^5-CH^2-C{\equiv}CH$.

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	Fréquence Raman (Moyenne)	Force	Observations
5029	4358,3	»	3059	a. F.	
4994	»	»	2920	m.	
4998	»	»	2896	F.	
4802	»	2119	2120	F.	
4789	4347,5	2121			
4685	4358,3	1599	1601	F.	
4673	4347,5	1601			
4663	4358,3	»	1499	f.	
4647	»	»	1425	f.	
4631	»	»	1350	f.	
4618	»	»	1290	m.	
4615	»	»	1276	f.	
4599	»	»	1200	m.	
4595	»	»	1181	m.	
4590	»	»	1158	f.	
4574	»	»	1081	t. f.	
4561	»	»	1033	f.	
4557	»	1000	1000	F.	
4545	4347,5	1000			
4519	4358,3	»	815	f.	
4516	»	»	800	f.	
4480	»	»	623	f.	
4476	»	»	603	f.	
4420	»	»	320	F.	
4400	»	»	217	m.	

Au contraire, dans les composés éthyléniques où les substitutions ont une influence faible sur la fréquence de la raie éthylénique (ainsi que nous le verrons dans le mémoire suivant) la raie assez forte en question est très peu déplacée autour de 1200 (1195 à 1210) dans les 5 composés aromatiques éthyléniques qui y seront alors étudiés.

En résumé, cette étude de composés acétyiéniques nous montre que :

1° la liaison C≡C en bout de chaîne est caractérisée par une raie forte de fréquence très voisine de 2120.

2° la fréquence de la raie acétylénique augmente et se tient entre 2200 et 2300 quand la triple liaison n'est plus à l'extrémité d'une chaîne.

3° la liaison hydrogène acide-carbone triplement lié se caractérise par une raie faible de fréquence 3310.

Il est possible en outre, mais nous n'avons pas encore assez d'exemples pour formuler une certitude, que :

4° une raie assez forte de faible fréquence (350 environ) apparaît aussi comme conséquence de la triple liaison, la position de cette raie dépendant des composés considérés.

5° une raie assez forte 1375 caractérise la liaison $\equiv C-C(H^3)$.

6° dans les composés aromatiques, la liaison noyau-chaîne latérale correspond à une raie assez forte de fréquence moyenne 1200; cette fréquence subirait le contre-coup des substitutions sur la triple liaison voisine dans le cas des composés à chaîne acétylénique.

N° 108. — Constitution chimique et effet Raman : Composés éthyléniques; par M. R. LESPIEAU et M. BOURGUEL.

(3.10.1930.)

La présence d'une liaison éthylénique dans une molécule se traduit par l'apparition dans le spectre Raman d'une raie forte de fréquence voisine de 1600. M. P Daure (1) a trouvé que l'éthylène liquide donne deux raies de fréquences 1340 et 1620 ; de ces deux raies la seconde s'est toujours retrouvée plus ou moins déplacée autour de 1620 dans tous les composés éthyléniques. On a en effet obtenu 1649 (2) et (3) pour l'alcool $CH^2{=}CH{-}CH^2OH$; 1639 (3) ou 1640 (4) pour $CH^2{=}CH{-}CH^2Cl$; 1633 (3) pour $CH^2{=}CH{-}CH^2Br$; 1644 (3) pour $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}N{=}C{=}S$: 1588 et 1583 (5) pour les cis et trans $CHCl{=}CHCl$; 1569 (3) pour $CHCl{=}CCl^2$; 1570 (6) pour $CCl^2{=}CCl^2$.

En outre, les doubles liaisons du schéma de Kékulé des noyaux benzéniques se comportent comme les liaisons éthyléniques ordinaires, du moins dans tous les composés monosubstitués étudiés

(1) P. Daure, *Ann. d. Phys.*, 1929, t. 12, p. 375.
(2) Venkateswaran et Ganesan, *Ind. J. of. Phys.*, 1928, t. 4, p. 213.
(3) Dadieu et Kohlrausch, *Monats. f. chem.*, 1930, t. 55, p. 58-84.
(4) Soderquist, *Zeits. f. Phys.*, 1930, t. 59, p. 461.
(5) Bonnino et Bruhl, *Zeits. f. Phys.*, 1929, t. 58 p. 194.
(6) Pringsheim et Rosen, *Zeits. f. Phys.*, 1928, t. 50, p. 744.

jusqu'ici : les trois liaisons se caractérisent par une seule raie forte de fréquence 1600 (7).

La fréquence de la raie éthylénique variant légèrement avec le composé, on peut penser qu'elle dépend des substitutions voisines et de la place de la double liaison dans l'édifice. Nous avons entrepris de rechercher les lois qui régissent cette fréquence en fonction de la structure de la molécule.

Nous comparerons dans ce mémoire les spectres des huit carbures suivants : le styrolène, l'allylbenzène, le propénylbenzène, le 2-bromoallylbenzène, le phényltriméthylène, le limonène, le carvomenthène et le cyclohexène.

L'ensemble des déterminations expérimentales est résumé sur la planche I.

Raies éthyléniques.

Puisque la fréquence de la raie éthylénique varie avec le composé on pouvait penser, à priori, que des molécules possédant plusieurs doubles liaisons de natures différentes devaient donner un spectre présentant plusieurs raies dans la région 1600; c'est bien là en effet ce qui se vérifie.

Les 4 premiers corps et le 6e possèdent des doubles liaisons de deux natures différentes (dans une chaîne ouverte et une fermée) : ils donnent deux raies.

Le 5e, le 7e et le 8e n'ont qu'une seule liaison non saturée ; ils donnent une raie : le toluène ou l'éthylbenzène, par exemple.

Pour les 5 premiers, la raie forte 1600 doit être attribuée aux liaisons du noyau, car tous les composés aromatiques monosubstitués la donnent; les autres raies, de fréquence plus grande, sont donc celles des chaînes latérales.

Dans le limonène la raie 1680 est encore celle de la chaîne fermée, car elle se retrouve exactement à la même place dans le carvomenthène qui ne diffère du limonène que par la saturation de la chaîne latérale et on peut prévoir que cette saturation ne doit pas modifier beaucoup l'équilibre interne du noyau.

Dans le groupe des raies voisines de 3000 qui caractérisent les liaisons H-C, tous nos composés éthyléniques ont la raie 3010 qui a déjà été attribuée par MM. A. Dadieu et K. W. F. Kohlrausch (8) à la liaison hydrogène-carbone dans le groupement $^{H}_{H}\!>C=C$. Nous croyons qu'elle caractérise aussi la liaison hydrogène-carbone dans $^{H}_{C}\!>C=C$ puisque nous la retrouvons dans le propénylbenzène, le carvomenthène et le cyclohexène qui n'ont pas de groupements $=CH^2$.

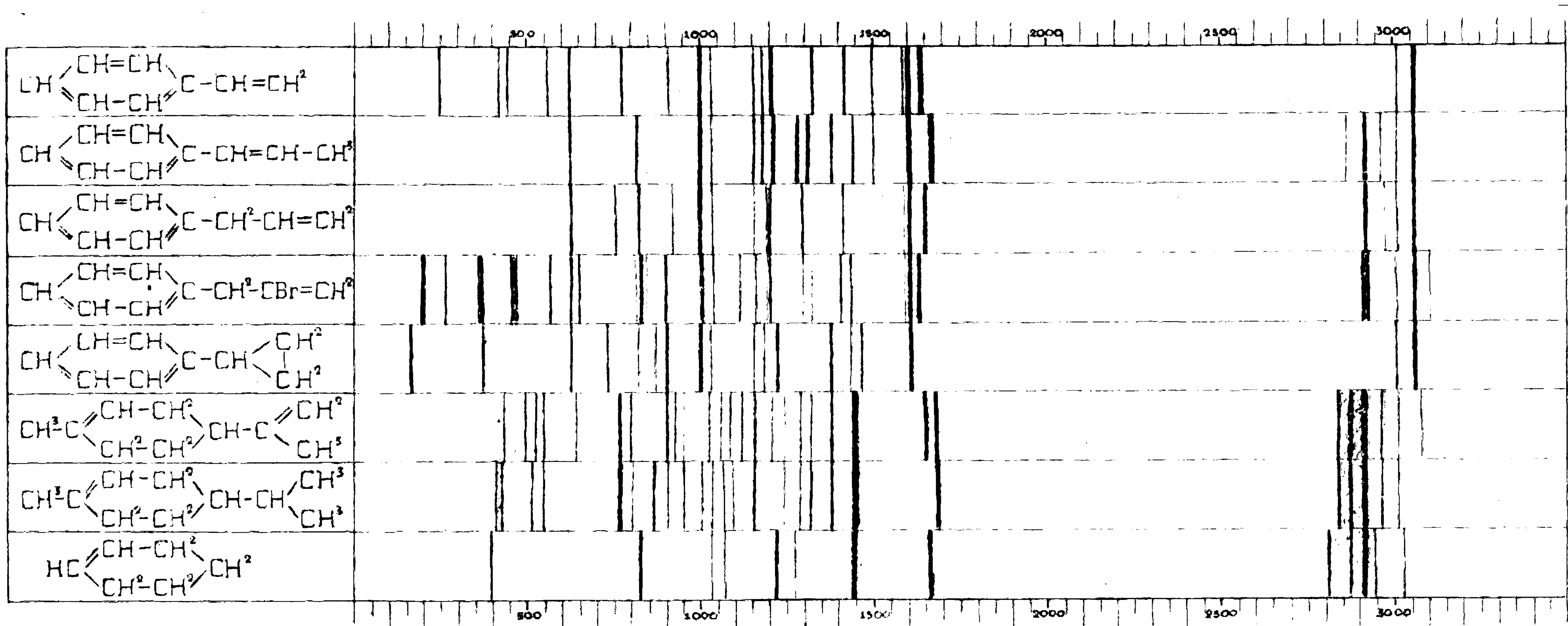
Influence d'une substitution.

Nous avons indiqué dans le mémoire précédent qu'en remplaçant l'hydrogène acide d'un acétylénique vrai par un des atomes ou

(7) Raie doublée quelquefois d'un satellite faible : cas du styrolène, de l'allylbenzène et du 2-bromo-allylbenzène.

(8) *D. ch. G.*, 1930, t. 63, p. 251.

PLANCHE I



radicaux Cl, CH^3, CO^2CH^3, on augmente la fréquence de la raie acétylénique Il semble bien que la même loi se retrouve ici : le propénylbenzène ne diffère du styrolène que par le remplacement d'un H du CH^2 par CH^3, la fréquence passe de 1636 à 1663 ; l'augmentation de fréquence est beaucoup plus faible que dans le cas des acétyléniques mais elle est indéniable.

Il en est de même si nous comparons le limonène et le carvomenthène d'une part, au cyclohexène d'autre part : la fréquence de la liaison du noyau est 1680 dans les deux premiers, 1654 dans le dernier; or la différence essentielle dans la structure des noyaux au voisinage de la liaison éthylénique est que l'un des H du dernier est remplacé par CH^3 dans les deux premiers. Toutefois ce dernier exemple est moins probant que le précédent, les composés présentant ici d'autres différences que cette simple substitution.

Doubles liaisons conjuguées.

Le styrolène et le propénylbenzène ont un système de doubles liaisons conjuguées ; il est curieux de constater que dans les spectres de ces corps les raies éthyléniques ont *toutes les deux* une intensité notablement plus forte par rapport à l'ensemble du spectre que dans les composés analogues où les liaisons ne sont pas conjuguées.

Nous avions déjà remarqué la très forte intensité de la raie acétylénique et de la raie 1600 du phénylacétylène où les liaisons sont conjuguées elles aussi. Ce renforcement ne paraît pas dû au hasard ; il signifierait d'abord que des liaisons conjuguées ont une plus grande tendance à entrer en vibration et ensuite qu'elles ne vibrent pas séparément mais bien en même temps puisque, leurs raies présentant la même intensité, ces liaisons sont excitées dans un même nombre de molécules par unité de volume.

Comparaison des spectres.

Composés aromatiques. — On retrouve bien entendu les raies habituelles des noyaux monosubstitués : 623, 1000, 1030. 1600 et 3060, puis la raie faible 1160 (entre 1150 et 1160) déjà signalée à propos des acétyléniques ; la seconde raie faible 1180 manque sur les deux spectres mais il est possible qu'elle ait été masquée.

On retrouve enfin la raie assez forte 1200 (environ) qui nous paraît représenter la liaison noyau-chaîne latérale. L'observation de composés acétyléniques nous avait conduits à admettre que la position de cette dernière raie subissait le contre-coup des substitutions sur la triple liaison voisine, car ses déplacements reproduisaient à échelle réduite ceux de la raie acétylénique. Ici, les substitutions modifiant beaucoup moins la fréquence de la raie de la liaison non saturée, la raie 1200 ne bouge que très peu. En regardant de très près, il semble bien que ses déplacement reproduisent aussi, en plus petits, ceux de la raie éthyléniques ; mais les variations sont si faibles qu'elles sont à la limite de la précision de nos mesures et nous ne pouvons rien affirmer.

Ce point nous paraît important à élucider car ce sont, selon nous, des observations de ce genre qui permettront d'établir la filiation

entre les raies et les différentes liaisons : aussi nous proposons-nous de reprendre et de compléter ces recherches lorsque nous pourrons disposer de l'appareil plus précis que nous faisons construire actuellement.

Vérification de la structure du phényltriméthylène.

La comparaison des spectres du phényltriméthylène avec ceux de ses isomères, l'allyl et le propénylbenzène a été particulièrement intéressante, car elle nous a permis de confirmer la structure bicyclique attribuée à un nouveau carbure C^9H^{10} par l'un de nous (9) qui s'est appuyé principalement pour cela sur la résistance du corps au permanganate.

Mais cette résistance est loin d'être de règle chez les composés cyclopropaniques. En fait la chaîne en C^3 qu'ils possèdent s'ouvre facilement ce qui rend souvent difficile de décider chimiquement si un composé est triméthylénique ou éthylénique. La spectrographie Raman permet de conclure ici sans doute possible. En effet le spectre du phényltriméthylène supposé n'a qu'une seule raie éthylénique (celle des noyaux benzéniques très légèrement déplacée à 1604) tandis que ceux de ses deux isomères en ont chacun deux : il est donc le seul à n'avoir pas de double liaison dans la chaîne latérale.

Sa formule brute et le fait qu'il a par ailleurs un noyau aromatique (décelé par les raies 623 (m.) 999 (F.), 1036 (f.), 1156 (f.), 1186 (f.) 1600 (F.), 3061 (F.) exigent la présence d'un noyau triméthylénique. L'existence de ce noyau est encore confirmée par l'absence vers 3000 des raies caractérisant les CH^3 et les CH^2 des chaînes aliphatiques ouvertes. Le propénylbenzène ayant un CH^3, on trouve bien dans son spectre les raies 2864 (f.) 2920 (F) et 2968 (f.) qui caractérisent les liaisons H–C des groupements CH^3 ; l'allylbenzène ayant un CH^2, son spectre comporte les raies correspondantes 2914 (F.) et 2978 (t. f.) (10). Le phényltriméthylène n'a rien de tout cela mais seulement la raie 3061 d'origine sûrement benzénique et une raie 3007 de force moyenne. Or la région 3000-3010 correspond précisément aux hydrogènes des carbones tertiaires ; elle correspond aussi, il est vrai, aux hydrogènes des carbones doublement liés, mais alors la raie est faible ainsi qu'on peut le voir sur les autres spectres de la planche I.

La structure du phényltriméthylène est donc amplement vérifiée.

Remarquons en outre que cette raie unique 3007 caractérise les liaisons hydrogène-carbone non seulement sur le carbone tertiaire, mais encore sur les autres carbones du noyau triméthylénique qui se conduisent donc du point de vue de l'effet Raman comme des

(9) Lespieau, *Bull.*, 1930, t. 47, p. 847.

(10) Voir A. Dadieu et K. W. T. Kohlrausch, *D. ch. G.*, 1930, t. 63, p. [illegible] Nous ne sommes d'ailleurs pas tout à fait d'accord avec ces auteurs qui estiment que les CH^3 sont caractérisés par une raie voisine de 2870 et une autre forte voisine de 2930 et que les CH^2 le sont par une raie voisine de 2970. Pour nous les fréquences 2970 et 2910-2930 appartiennent à la fois aux CH^2 et CH^3, mais seuls les CH^3 ont en plus une raie dans la région 2870. Cette légère divergence ne change d'ailleurs en rien les conclusions relatives au phényltriméthylène.

DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES.

Styrolène C^6H^5-CH=CH^2

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	Fréquence Raman (Moyenne)	Force	Observations
5028	4358,3	3055	3057	a. F.	
4618	4046,6	3058			
5016	4358,3	3008	3010	f.	
4608	4016,6	3011			
4693	4358,3		1636	T. F.	
4685	»	1599	1601	T. F.	
4673	4347,5	1603			
4682	4358,3		1586	f.	
4662	»	1494	1497	f.	
4308	4046,6	1499			
4646	4358,3	1416	1415	m.	
4292	4016,6	1413			
4624	4358,3	1318	1319	m.	
4275	4046,6	1320			
4600	4358,3	1205	1205	a. F.	
4254	4046,6	1205			
4594	4358,3	1176	1178	f.	
4249,5	4046,6	1179			
4589	4358,3	1153	1154	f.	
4245	4046,6	1155			
4563	4358,3		1029	f.	
4557	4358,3	1000	999	F.	
4217	4046,6	998			
4538	4358,3	908	908	f.	
4201	4046,6	908			
4512	4358,3	781	779	m.	
4178	4046,6	777			
4480	4358,3	623	623	m.	
4151,5	4046,6	624			
4468	4358,3	563	560	f.	
4140,5	4046,6	558			
4444	4358,3		412	f.	
4439	»		416	f.	
4405	»		243	m.	

Propénylbenzène $C^6H^5\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH^3$

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
5028	4358,3		3055	a. F.	
5017	»		3012	f.	
5006	»		2968	f.	
4994	»		2920	F.	
4980	»		2864	f.	
4699	»		1663	T. F.	
4695	»		1645	f.	(11)
4685	»		1599	T. F.	
4662	»	1494	1497	f.	
4308	4046,6	1499			
4651	4358,3	1444	1445	m.	
4398	4046,6	1445			
4637	4358,3	1378	1376	m.	
4285,5	4046,6	1375			
4622	4358,3	1308	1306	a. F.	
4272	4046,6	1304			
4616	4358,3	1780	1281	a. F.	
4268	4046,6	1282			
4601	4358,3	1210	1210	a. F.	
4255	4046,6	1210			
4594	4358,3	1176	1176	m.	
4249	4046,6	1177			
4588	4358,3	1148	1149	m.	
4244	4046,6	1149			
4563	4358,3	1029	1031	f.	
4223	4016,6	1032			
4557	4358,3	1000	999	a. F.	
4217	4046,6	998			
4519	4358,3	815	816	m.	
4135	4046,6	817			
4479,5	4358,3	621	621	m.	
4151	4046,6	621			

(11) Cette raie appartient vraisemblablement à $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{=}CH^2$ le propénylbenzène provenant de la transposition de la liaison éthyléniqne de l'allylbenzène sous l'influence de la potasse.

Allylbenzène C^6H^5-CH^2-CH=CH^2

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman		Force	Observations
			(Moyenne)		
5028	4358,3	3055	3057	a. F.	
4618	4046,6	3058			
5017	4358,3	3012	3011	f.	
4608,5	4046,6	3011			
5009	4358,3	2980	2978	t. f.	
4601	4046,6	2977			
4999	4358,3	2912	2914	F.	
4588	4046,6	2916			
4695	4358,3		1645	F.	
4685	»		1599	F.	
4682	»		1586	f.	
4645	»		1416	f.	
4619	»		1294	m.	
4600	»		1205	m.	Bande
4598	»		1195	f.	
4590	»		1158	t. f.	
4563	»		1029	f.	
4557	»		1000	F.	
4539	»		913	f.	
4520	»		820	m.	
4506	»		751	f.	
4480	»		623	m.	

2-Bromo-2-benzyl éthylène C^6H^5-CH^2-CBr=CH^2.

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman		Force	Observations
			(Moyenne)		
5040	4358,3	3103	3103	f.	
4628	4046,6	3104			
5029	4358,3	3059	3056	a. F.	
4017	4046,6	3053			
5015	4358,6		3004	f.	
4996	»		2928	F.	Bande
4991	»		2908		

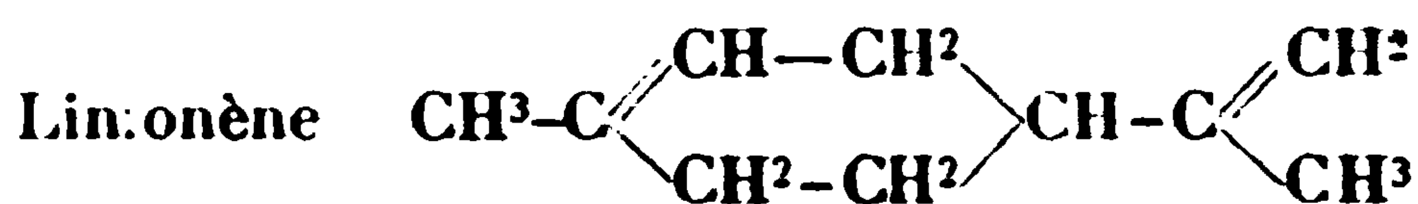
2-Bromo-2-benzyl éthylène $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CBr{=}CH^2$ (*suite*).

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
4692			1631	F.	
4695	"		1599	F.	
4682	"		1586	f.	
4649	4358.3	1434	1433	m.	
4296,5	4046.6	1432			
4643	4358.3	1406	1406	m.	
4291	4046.6	1407			
4625	4358.3		1322	t. f.	
4619	"		1294	t. f.	
4600	"	1205	1205	m.	
4254	4046.6	1205			
4598	4358.3		1195	f.	
4590	"		1158	f.	
4581	"		1115	f.	
4564	"	1033	1032	f.	
4223	4046,6	1032			
4557	4358.3	1000	1002	F.	
4218	4046,6	1004			
4536	4358,3		898	F.	
4190	4046,6		846	f.	
4522	4358,3	830	828	F.	
4188.5	4046,6	826			
4183,5	"		809	f.	
4486	4358,3	652	651	m.	
4156	4046.6	650			
4480	4358,3		623	m.	
4468	"	563	563	m.	
4139	4046,6	563			
4127	"		475	f.	Bande
4122	"		450		
4431	4358,3		376	m.	Bande
4427	"		365	m.	
4409	"		263	f.	
4397	"		201	F.	

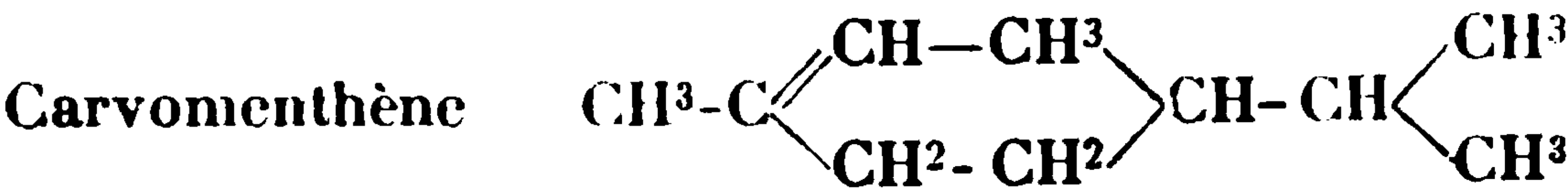


Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
5029	4358,3	3059	3061	F.	
4619	4046,6	3061			
5016	4358,3	3008	3007	m.	
4607	4046,6	3006			
4686	4358,3		1604	F.	
4655,5	»	1464	1463	m.	
4301	4046,6	1462			
4648	4358,3		1429	t. f.	
4636	»	1374	1375	a. F.	
4285,5	4046,6	1375			
4603,5	4352,3	1220	1220	a. F.	
4257	4046,6	1221			
4595	4358,3	1181	1185	f.	
4251	4046,6	1188			
4590	4358,3	1158	1156	f.	
4245	4046,6	1155			
4562	4358,3	1024	1026	f	
4222,5	4046,6	1027			
4557	4358,3	1000	999	F.	
4217	4046,6	998			
4357	4358,3	902	902	a. F.	
4200	4046,6	902			
4531	4358,3	874	871	f.	
4194	4046,6	868			
4519	4358,3	815	816	f.	
4185	4046,6	817			
4501	4358,3	727	729	m.	
4170	4046,6	731			
4480	4358,3	623	623	m.	
4151,5	4046,6	621			
4431	4358,3		375	f.	Diffuse
4390	»		165	a. F.	

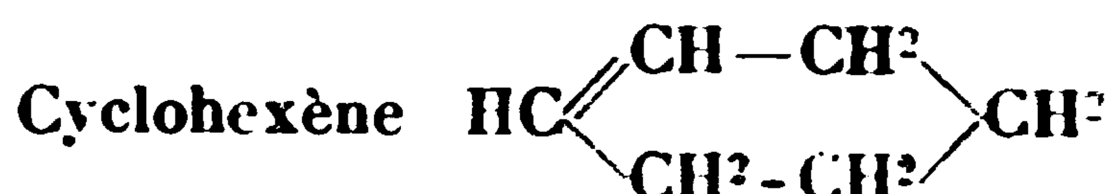
Limonène



Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
5035	4358,3	3083	3082	f.	
4623	4046,6	3081			
5019	4358,3	3020	3018	f.	
4609,5	4047,6	3017			
6009	4358,3	2980	2981	f.	
4602	4046,6	2982			
4599	»		2968	m.	
4997	4358,3	2932	2931	F.	Bande Forte
4591	4046,3	2930			
4993	4358,3	2916	2916	F.	
4588	4046,6	2910			
4586	4358,3	2888	2882	a. F.	
4580	4046,6	2878			Bande
4973	4358,3	2835	2835	a. F.	
4571	4046,6	2835			
4703	4358,6		1681	F.	
4695	»		1645	F.	
4653	»		1453	m.	Bande
4649	»		1434	F.	
4636	»		1374	m.	
4624	»		1318	f.	
4618	»		1290	f.	
4609	»		1247	t. f.	
4600	»		1205	t. f.	
4590	»		1158	m.	
4581	»		1121	f.	
4575	»		1086	f.	
4570	»		1062	f.	
4562	»		1024	f.	
4548	»		956	t. f.	
4543	»		927	f.	
4536	»		898	m.	
4516	»		801	m.	
4509	»		766	a. F.	
4483	»		638	f.	
4465	»		548	f.	
4460,5	»		526	f.	
4455	»		497	f.	
4442	»		434	f.	



Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman	(Moyenne)	Force	Observations
5018	4358,3	3016	3015	f.	
4609	4046,6	3015			
5005	4358,3	2964	2968	m.	
4598	4046,6	2971			
4993	4358,3	2916	2921	F.	
4590	4046,6	2926			
4982	4358,3	2872	2871	a. F.	
4578,5	4046,6	2871			
4972	4358,3	2831	2833	m.	
4571	4046,6	2835			
4703	4358,3		1681	F.	
4655	»		1462	m.	Bande
4648	»		1429	F.	
4636	»		1374	a. F.	
4623	»		1313	m.	
4618	»		1290	f.	
4609	»		1247	t. f.	
4603	»		1218	t. f.	
4590	»		1158	m.	
4578	»		1100	f.	
4572	»		1072	f.	
4565	»		1038	f.	
4558	»		1005	f.	
4547,5	»		954	f.	
4538	»		908	1.	
4529	»		864	m.	
4516	»		801	f.	
4509	»		766	F.	
4465	»		548	f.	
4459	»		517	f.	
4442	»		432	f.	Bande
4438	»		411	f.	
4430	»		371	f.	

Cyclohexène 

Longueur d'onde	Radiation incidente	Fréquence Raman		(Moyenne)	Observations
			Force		
5020	4358,3		3021	f.	
5000	"		2944	m.	
4993	"		2916	F.	
4981	"		2868	m.	
4960	"		2807	m.	
4697	"		1654	F.	
4655	"		1462	m.	Bande
4648	"		1429	F.	
4615	"		1276	f.	
4603	"		1219	a. F.	
4572	"		1072	f.	
4563	"		1029	f.	
4521	"		825	a. F.	
4435	"		396	m.	

carbones tertiaires; on sait qu'an point de vue chimique ils se ressemblent aussi (dans la résistance au permanganate par exemple).

Comparaison des spectres du limonène et du carvomenthène.

Les spectres de ces deux carbures très voisins se ressemblent beaucoup; on y retrouve à très peu près les mêmes raies avec les mêmes intensités, mais ces raies se classent en deux groupes : les unes sont restées fixes tandis que d'autres se sont déplacées avec ensemble vers la région des faibles fréquences quand on a hydrogéné la liaison extérieure du limonène.

En résumé nous avons montré que :

1° des composés polyéthyléniques ont plusieurs raies dans la région 1600 quand les doubles liaisons sont de natures différentes (chaîne ouverte et chaîne fermée);

2° la substitution d'un H d'une double liaison par un CH^3 augmente la fréquence de la raie éthylénique mais l'augmentation est beaucoup plus faible que dans le cas des triples liaisons;

3° L'existence des doubles liaisons conjuguées semble se signaler par un renforcement simultané des raies des deux liaisons;

4° Enfin nous nous sommes servis de la comparaison des spectres de 3 isomères, le phényltriméthylène, l'allyl et le propénylbenzène pour établir que le premier de ces carbures possède sans aucun doute un noyau en C^3.

N° 109. — Recherches sur l'éther amino-malonique (suite). **Action des iodures et bromures alcooliques sur l'amino-malonate d'éthyle sodé,** par **MM. R. LOCQUIN et V. CERCHEZ.**

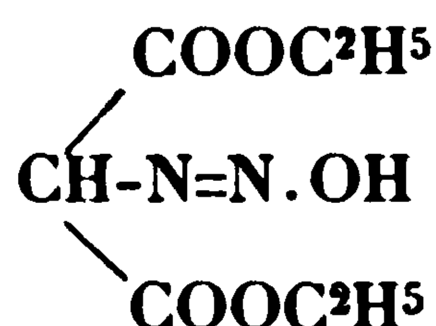
(8.9.1930.)

Les connaissances qu'on avait jusqu'à présent sur les capacités réactionnelles de l'amino-malonate d'éthyle $NH^2\text{-}CH=(COOC^2H^5)^2$ étaient assez restreintes.

A plusieurs reprises, certains chimistes avaient bien tenté d'utiliser cet éther pour réaliser diverses synthèses, mais les petites quantités de matière première qu'on pouvait alors avoir entre les mains, et à l'état de chlorhydrate seulement, rendaient les recherches très pénibles.

Voici un aperçu de tout ce qui, à notre connaissance, avait été effectué dans cette direction :

a). Piloty et Neresheimer (1), les premiers auteurs qui aient cherché à tirer parti de l'amino-malonate d'éthyle, ont essayé d'en diazoter le groupement aminé pour arriver ainsi à l'éther diazo-malonique :

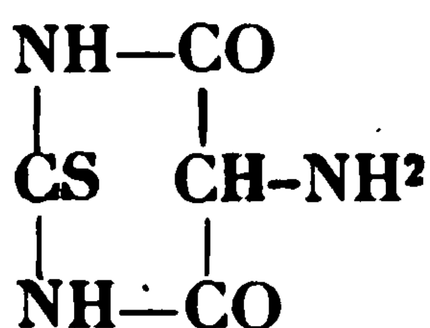


Dans ce but ils firent réagir, sur le chlorhydrate de l'amino-malonate d'éthyle, l'acide nitreux naissant provenant de l'action de l'acide sulfurique étendu sur le nitrite de sodium.

Après épuisement à l'éther et évaporation du dissolvant, ils obtinrent une masse jaune sirupeuse qu'ils estimèrent être constituée par de l'éther diazo-malonique, bien que la façon dont se comportait cette masse jaune fût nettement différente de la façon dont se comporte l'éther diazo-acétique.

b). En 1914, Johnson et Nicolet (2) employèrent le chlorhydrate de l'amino malonate dans la synthèse des pyrimidines.

Après avoir montré que l'hydrogène sulfuré pouvait être utilisé pour transformer l'isonitrosomalonate en aminomalonate d'éthyle, ils préparèrent quelques dérivés immédiats de ce dernier éther et finalement, par condensation de son chlorhydrate avec la thio-urée, obtinrent avec de bons rendements le 2-thio-uramile :

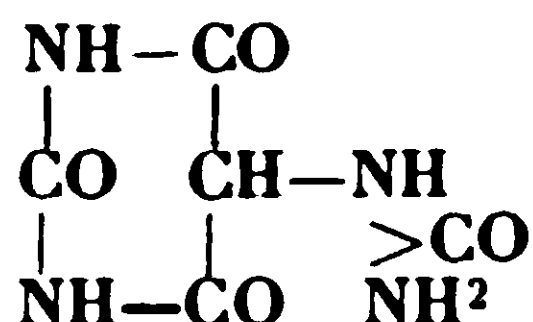


Devant un pareil résultat il était particulièrement tentant d'essayer

(1) Piloty et Neresheimer, *Ber. D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 514; sur l'obtention de l'éther diazomalonique voir : Dimroth, *Lieb. Ann. der Chem.*, 1910, t. 373, p. 338; Staudinger, Becker, Hirzel, *D. ch. G.*, 1916, t. 49, p. 1883; Lindemann, Walter Groger, *id.*, 1930, t. 63, p. 702.

(2) Johnson et Nicolet : *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, t. 36, p. 343.

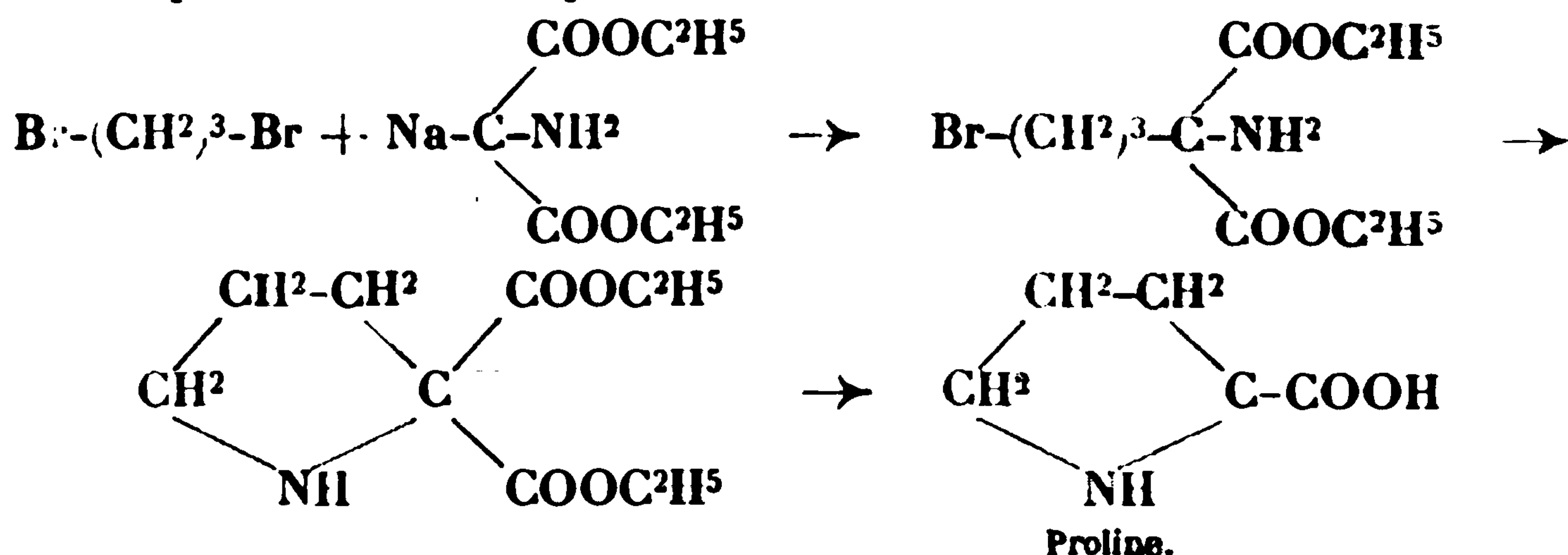
de condenser l'urée de l'amino-malonate avec l'urée elle-même, ce qui devait conduire directement à l'acide pseudo-uriqne :



Johnson et Nicolet essayèrent effectivement de réaliser cette condensation en présence d'éthylate de sodium, mais ils aboutirent à un échec complet.

c). Putochin (3), en 1923, apporta une très intéressante contribution à l'étude de l'éther aminomalonique. Tenant compte de ce fait que dans la molécule de ce composé il existe encore un atome d'hydrogène « malonique », Putochin pensa que cet atome d'hydrogène devait être remplaçable par un atome de sodium ce qui fournirait ainsi l'amino-malonate d'éthyle sodé, capable à son tour de réagir sur les dérivés halogénés à la façon d'un alcoylmalonate sodé ordinaire.

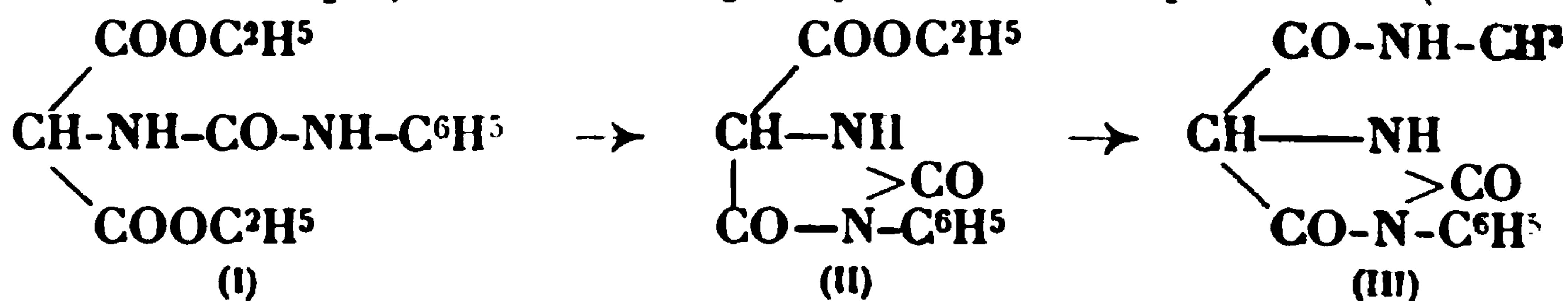
L'auteur fut ainsi amené à faire réagir le bromure de triméthylène sur le sodaminomalonate d'éthyle préparé à partir du chlorhydrate de cet éther et parvint de la sorte à réaliser une nouvelle synthèse de la proline. On peut schématiser de la façon suivante les différentes phases de cette opération :



Putochin, faute de matière première sans doute, ne chercha pas à généraliser ce moyen de synthèse.

d). Postérieurement, en 1925, l'éther aminomalonique, toujours à l'état de chlorhydrate, fut mis à profit par Elisabeth Stuart Gatewood (4) dans une tentative de préparation du 3-phénylhydantoylméthylamide.

Après avoir (par action de l'isocyanate de phényle sur l'éther aminomalonique) obtenu la phenyl-urée correspondante (I) cet



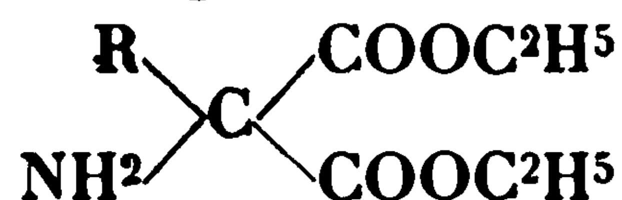
(3) Putochin, *Ber D. ch. G.*, 1923, t. 56, 2214.

(4) Elisabeth Stuart Gatewood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, t. 47. p. 2175.

auteur essaya de réaliser la fermeture, — peu probable d'ailleurs, — de ce dérivé en phénylhydantoïne carboxylée (II) ce qui aurait permis par la suite d'arriver au composé désiré (III).

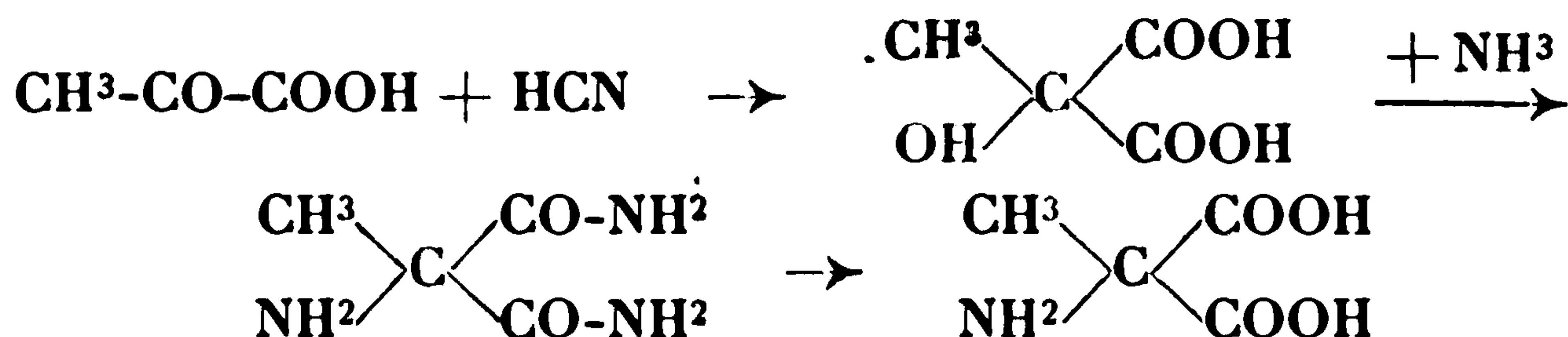
Les nombreux essais effectués pour obtenir le composé (II) n'aboutirent qu'à des insuccès. Par chauffage du corps (I) avec de l'acide chlorhydrique à 20 % l'auteur n'obtint que la 3-phényl hydantoïne (Réaction de Mouneyrat).

e). Pour terminer, faisons enfin remarquer dès maintenant qu'aucun *éther* aminoalcoylmalonique du type :



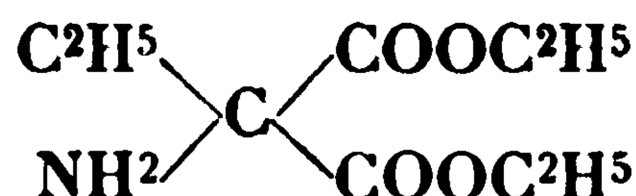
n'était connu bien que les deux *acides* amino-méthyl- et amino-éthyl-maloniques aient été déjà décrits.

Le premier fut obtenu par KÖRNER et MENOZZI (5) en saponifiant par la baryte le diamide résultant de l'action successive de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque sur l'acide pyruvique :



Cet acide aminométhylmalonique se décompose, par chauffage à 100° ou bien par ébullition avec de l'eau, en dégageant du gaz carbonique et en se transformant en alanine.

Quand au second, l'acide α-aminoéthylmalonique :



Lutz (6) lui donna naissance en soumettant l'acide α-bromoéthylmalonique à l'action de l'ammoniaque méthyl-alcoolique.

Chauffé à 125° cet acide se décompose, lui aussi, en fournissant l'acide α-aminobutyrique.

Telle était la situation lorsque nous nous sommes proposés d'entreprendre une étude systématique des propriétés de l'amino-malonate d'éthyle, étude qui devenait possible puisque, ainsi que nous l'avons exposé dans un précédent mémoire (7), nous étions en possession d'un mode de préparation relativement facile de cet éther.

Putochin ayant, ainsi que nous venons de le rappeler, réussi à condenser le bromure de triméthylène avec l'éther aminomalonique par l'intermédiaire du dérivé sodé de ce dernier, nous nous sommes tout d'abord inspirés de ce résultat pour faire réagir sur ce même dérivé sodé divers composés halogénés, ce qui devait nous conduire à des éthers amino-maloniques substitués sur l'atome de carbone central.

(5) KÖRNER et MENOZZI, *Gaz. Chim. Ital.*, 1887, t. 17, p. 426.
(6) LUTZ, *Ber. D. ch. I.*, 1902, t. 35, p. 2553.
(7) Voir les Bulletins antérieurs.

Nous avions l'avantage sur notre devancier d'avoir entre les mains l'éther aminomalonique *lui-même*, alors qu'il n'avait en que son chlorhydrate et nous pouvions, par conséquent, espérer que la préparation du dérivé sodé se ferait dans des conditions plus satisfaisantes, ce que l'expérience a confirmé.

Mais nous nous sommes, par la suite, rendu compte que le mode d'action des divers dérivés halogénés sur ce composé sodé était tout à fait différente suivant qu'on partait des *halogénures de radicaux alcooliques* du type RX ou qu'on partait des *halogénures des radicaux acides* tels que les chlorures d'acides R-CO-X.

Aussi, dans cette première série de publications n'envisagerons-nous que les résultats de l'action des iodures et bromures alcooliques (tels que l'iodure d'isobutyle, le bromure d'allyle et le bromure de benzyle) sur l'amino-malonate d'éthyle sodé.

Disons tout de suite que ces résultats sont absolument normaux et conformes aux prévisions théoriques.

Nous avons en effet constaté que (8), dans tous les cas, la substitution porte, comme on pouvait s'y attendre, sur l'atome de carbone central, conduisant aisément ainsi aux dérivés α-alcoylés correspondants et cela conformément au schéma :



Les rendements atteignent 50 0/0 de la théorie, c'est-à-dire qu'ils sont comparables à ceux que fournissent d'ordinaire toutes les condensations intéressant le deuxième atome d'hydrogène mobile de l'éther malonique.

Les éthers aminoalcoylmaloniques sont des liquides généralement distillables dans le vide sans décomposition appréciable. Leurs points d'ébullition sont bien nets quoique assez rapprochés les uns des autres, comme cela se passe d'ailleurs dans la série des éthers alcoylmaloniques.

Quand ils viennent d'être distillés ces éthers aminés sont incolores, mais ils jaunissent au contact de l'air. Le groupement aminé qu'ils possèdent leur confère des propriétés nettement basiques, aussi donnent-ils des dérivés bien cristallisés avec le cyanate de potassium, en milieu acide et avec l'isocyanate de phényle en milieu anhydre.

En résumé, il résulte de nos expériences que l'amino-malonate d'éthyle donne aisément un dérivé sodé capable d'entrer normalement en réaction avec les iodures et bromures alcooliques pour fournir les dérivés substitués correspondants par fixation du radical alcoylé sur l'atome de carbone central.

On trouvera dans les mémoires suivants la description de quelques éthers amino-alcoyl-maloniques ainsi obtenus et nous exposerons ultérieurement à quels résultats conduit l'action des chlorures d'acides sur le même amino-malonate, sodé ou non.

(Faculté des Sciences de Lyon, Chimie générale.

(8) R. Locquin et V. Cerchez, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 932.

N° 110. — Sur quelques éthers aminoalcoylmaloniques et leurs dérivés immédiats, par V. CERCHEZ.

(8.9.1930.)

Comme suite à ce qui précède voici d'abord quelques détails opératoires sur la façon d'obtenir les éthers amino-alcoyl-maloniques :

Le dérivé sodé de l'amino-malonate d'éthyle peut être préparé, soit au moyen de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique, soit au moyen du sodium en fils au sein d'un éther-oxyde anhydre. Chacun de ces deux procédés présente des avantages et des inconvénients. Pour fixer son choix on se laissera guider par le genre de condensation qu'on se propose de réaliser, ainsi que par le milieu réactionnel dans lequel on désire se placer finalement.

a) Si l'on veut opérer en milieu alcoolique, on dilue, d'une part, l'aminomalonate dans environ deux fois son poids d'alcool absolu et l'on dissout, d'autre part, la quantité nécessaire de sodium dans environ quinze fois son poids d'alcool absolu. Quand la solution d'éthylate est prête, on l'ajoute par petites portions à la solution d'éther aminomalonique. Le mélange ne tarde pas à se colorer en rouge. Bientôt apparaît un précipité jaune, dont la quantité augmente rapidement et qui se rassemble au fond du récipient. Ce précipité est constitué par le dérivé sodé. Tout l'éthylate étant introduit, on laisse encore en repos pendant une demi-heure environ pour permettre à la réaction de s'achever et l'on ajoute alors d'un seul coup le dérivé halogéné. Cette opération s'effectue avantageusement dans une forte bouteille en verre de grandeur appropriée. Après avoir solidement bouché cette bouteille, on la chauffe dans un bain d'eau salée jusqu'à ce que le contenu présente une réaction neutre, ce qui nécessite 10–12 heures de chauffage. A ce moment, l'iodure de sodium formé est rassemblé au fond du récipient et le liquide surnageant présente une coloration jaune-rougeâtre.

On se débarrasse, par distillation sous un vide partiel, de la plus grande partie de l'alcool et l'on reprend le résidu par de l'eau en quantité tout juste nécessaire pour dissoudre le résidu salin. La solution aqueuse est épuisée trois ou quatre fois à l'éther; les solutions éthérées sont ensuite bien lavées à l'eau et après élimination du dissolvant on distille le résidu dans le vide.

b) Si l'on juge à propos d'opérer au sein de l'oxyde d'éthyle anhydre, on prépare le dérivé sodé de la façon suivante :

L'éther aminomalonique étant dissous dans environ cinq ou six fois son poids d'oxyde d'éthyle anhydre, on file dans cette solution la quantité voulue de sodium. L'attaque commence aussitôt, et l'on voit se dégager de petites bulles d'hydrogène sur toute la surface du métal. Au bout de vingt-quatre heures le sodium a complètement disparu et se trouve remplacé par un dépôt pulvérulent jaune constitué par le dérivé sodé, prêt à être traité par l'éther halogéné.

Le traitement par l'éther halogéné se fait avantageusement dans un ballon, — muni intérieurement d'un agitateur mécanique — et

chauffé extérieurement à l'aide d'une simple lampe électrique qui suffit à provoquer l'ébullition du dissolvant.

Au bout de quelques heures le contenu du ballon présente une réaction neutre. On ajoute alors une petite quantité d'eau pour dissoudre le sel formé, épuise plusieurs fois la couche aqueuse avec de l'éther, évapore le dissolvant et distille le résidu dans le vide. Evidemment, la préparation du dérivé sodé dans l'oxyde d'éthyle anhydre présente, l'avantage de la simplicité surtout au point de vue des traitements ultérieurs, mais il faut que la condensation qu'on désire effectuer soit susceptible de se réaliser à froid ou tout au moins à la température d'ébullition du dissolvant, ce qui n'est pas toujours le cas.

En substituant à l'oxyde d'éthyle, l'oxyde mixte de méthyle et d'isoamyle, lequel bout à 91°, on a la possibilité de pouvoir chauffer au bain-marie comme en milieu alcoolique. Par contre, dans ce dissolvant, la formation du dérivé sodé exige deux ou trois fois plus de temps que dans l'oxyde d'éthyle, car l'attaque du métal y est notablement moins énergique et si l'on veut utiliser comme dissolvant l'oxyde de n-butyle (E=140°), on constate que l'attaque n'a plus lieu du tout et que le sodium reste inaltéré. Nous n'avons pas jugé à propos de faire intervenir la chaleur pour tenter d'activer cette réaction et nous retiendrons seulement de ces observations que plus le poids moléculaire de l'éther oxyde mis en jeu est élevé plus est ralentie la formation du dérivé sodé.

1° *Ether α-aminoisobutylmalonique* :

$$(CH^3)_2\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}C(NH^2)(COOC^2H^5)_2$$

S'obtient en faisant réagir, comme il a été exposé dans les lignes précédentes, l'iodure d'isobutyle (1 M.) sur l'éther aminomalonique (1 M.) sodé soit en milieu alcoolique, soit dans l'oxyde mixte de méthyle et d'isoamyle; les rendements sont sensiblement les mêmes (55 0/0 de la théorie).

L'éther aminoisobutylmalonique distille à 136° sous 14 mm. ou à 132° sous 11 mm. sans décomposition et sans résidu. C'est un liquide incolore, facilement soluble dans les dissolvants organiques et moins soluble dans l'eau que ne l'est l'éther amino malonique lui-même.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 57,03 ; H 0/0, 9,30 ; N 0/0, 6,17. — Calculé pour $C^{11}H^{21}O^4N$: C 0/0, 57,14 0/0; H 0/0, 9,09; N 0/0, 6,01. — Réfraction moléculaire. — N_D^{15} = 1,4371 ; D_4^{15} = 1,0109. — RM. observée : 59.93. Calculée 59.75.

Sous l'action du cyanate de potassium en milieu acétique (1) il fournit avec un excellent rendement l'*urée correspondante* :

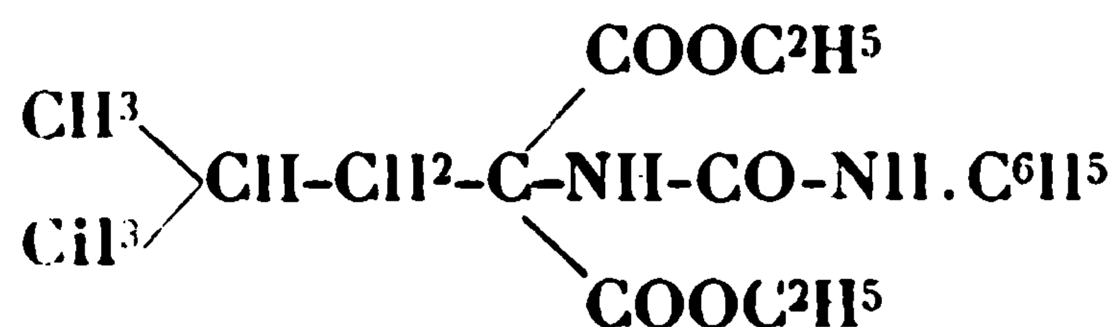
$$(CH^3)_2\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}C(NH\text{-}CO.NH^2)(COOC^2H^5)_2$$

(1) Pour les détails expérimentaux, voir BAYLEY et READ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 1835. LOCQUIN et HEILMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 550 et nos mémoires antérieurs.

se présentant après cristallisation dans l'alcool ordinaire sous la forme de fines aiguilles qui fondent à 194°, sont insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans le pétrole, très peu solubles dans l'éther, mais très solubles dans l'alcool absolu.

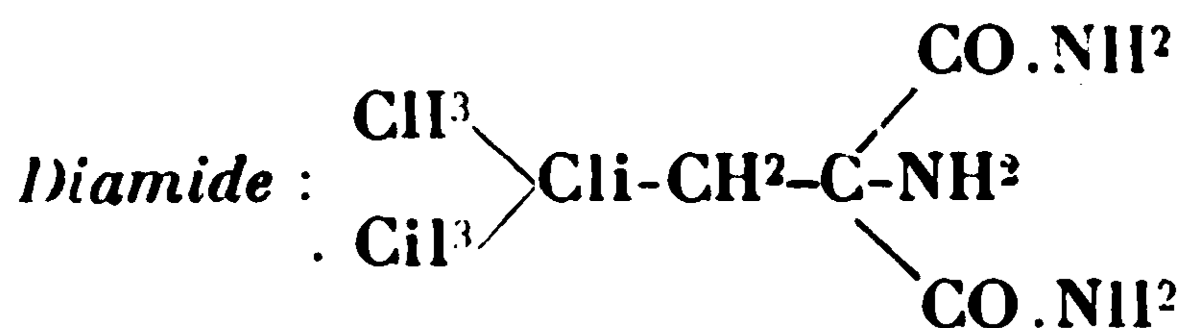
Analyse. — Trouvé : C 0/0, 52,42; H 0/0, 8,30; N 0/0, 10,31. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O^{4}N^{2}$: C 0/0, 52,55; H 0/0, 8,02; N 0/0, 10,21.

De même en faisant réagir, au sein de l'oxyde d'éthyle anhydre. l'isocyanate de phényle sur l'aminoisobutylmalonate d'éthyle et en achevant le traitement de la même manière (2) que celle que nous avons exposé à propos de la préparation de la phénylurée de l'éther aminomalonique, on obtient, avec un rendement de 70 0/0 de la théorie, la *phénylurée correspondante* :



Cristallisée dans un mélange de benzine et de pétrole, elle se dépose en aiguilles qui fondent à 128°, sont insolubles dans le pétrole 60°-80°, solubles dans l'eau à ébullition seulement, assez solubles dans l'oxyde d'éthyle et très solubles dans l'alcool absolu.

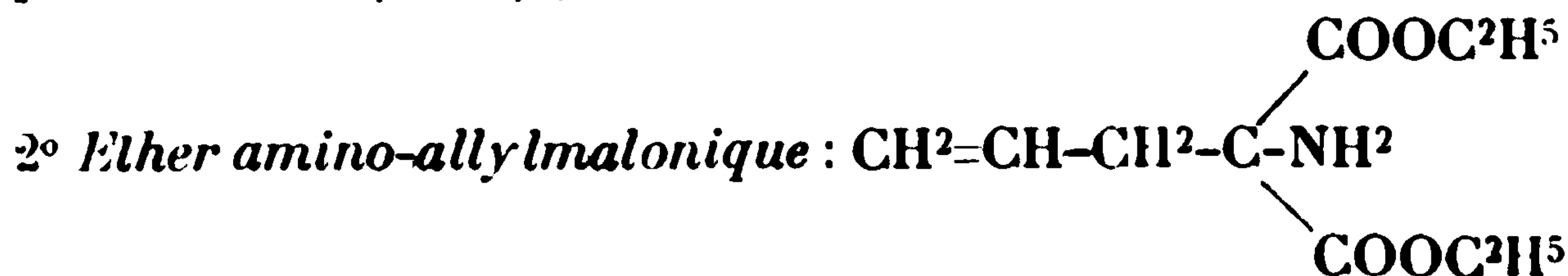
Analyse. — Trouvé : C 0/0, 61,60; H 0/0, 7,54; N 0/0, 7,95. — Calculé pour $C^{18}H^{26}O^{5}N^{2}$: C 0/0, 61,71; H 0/0, 7,42; N 0/0 , 8,00.



L'éther aminoisobutylmalonique (2 gr.) est mélangé, dans un petit flacon, avec 8 gr. d'une solution d'ammoniaque aqueuse saturée de gaz à la température de 0°. L'éther étant insoluble dans la solution ammoniacale, on ajoute quelques gouttes d'alcool et on agite énergiquement. Au bout de vingt-quatre heures, le diamide précipite. Par cristallisation dans un mélange de pétrole 60°-80° et d'alcool on l'obtient sous la forme d'une poudre blanche microcristalline fondant à 153°, point de fusion qui n'est pas modifié par une nouvelle cristallisation dans l'alcool ordinaire.

Ce diamide n'est soluble dans l'eau et dans l'alcool qu'à l'ébullition de ces dissolvants; il est insoluble dans l'oxyde d'éthyle.

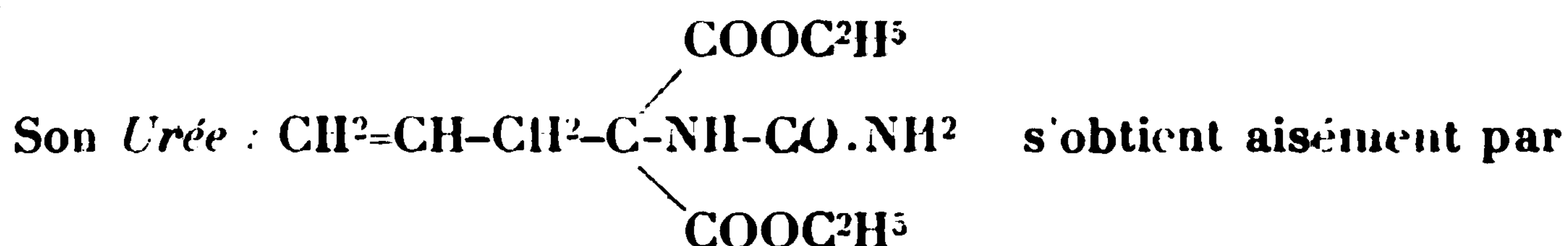
Analyse — Trouvé : C 0/0, 48,14; H 0/0, 8,89; N 0/0, 23,92. — Calculé pour $C^{7}H^{15}O^{2}N^{3}$: C 0/0, 48,5; H 0/0, 8,7; N 0/0, 24,27.



(2) Voir *Bulletin* précédent.

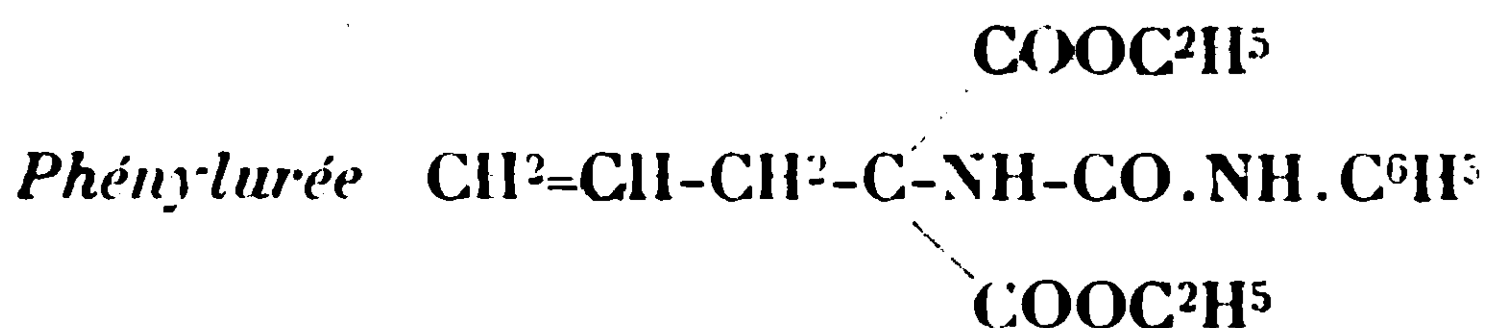
Préparé à partir du bromure d'allyle (1 M) et de l'éther aminomalonique (1 M) sodé en milieu alcoolique, cet éther passe à 132°-133° sous 15 mm. ou 134°-135° sous 17 mm. C'est un liquide légèrement visqueux à odeur faiblement allylique, très peu soluble dans l'eau, mais soluble dans tous les dissolvants organiques y compris l'éther de pétrole :

Analyse — Trouvé : C 0/0, 55,73; H 0/0, 7,97; N 0/0, 6,36. — Calculé pour $C^{10}H^{17}O^4N$: C 0/0, 55,8 0/0; H 0/0, 7,9; N 0/0, 6,5. — Réfraction moléculaire : N_D^{23} = 1,4442; D_4^{23} = 1,039. — RM. observée = 55,00. — Calculée 54,67.



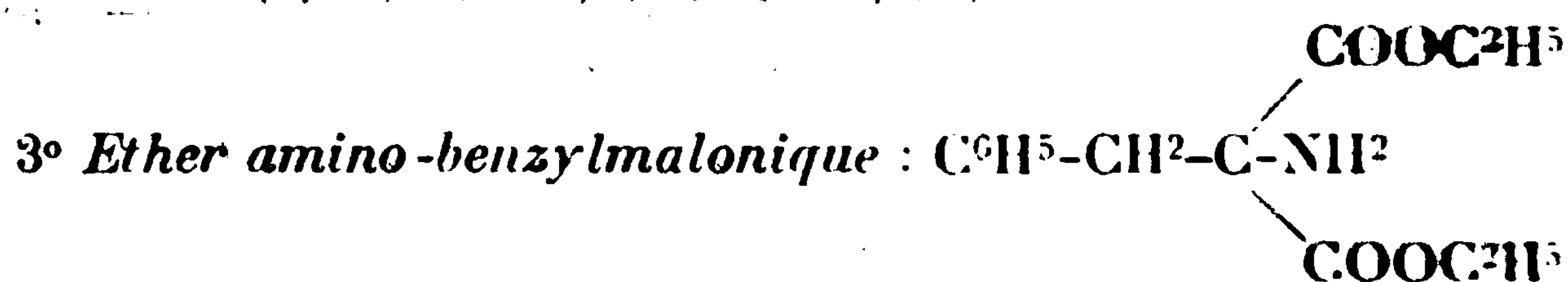
action du cyanate de potassium en milieu acétique. Elle se présente, après cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et de pétrole 60°-80°, sous la forme de fines aiguilles fondant à 173°-174°. Insoluble dans le pétrole 60°-80° et dans l'éther anhydre, elle est soluble dans le benzène et encore plus dans l'alcool absolu. Elle ne se dissout dans l'eau qu'à ébullition de cette dernière et recristallise immédiatement par refroidissement.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 51,35; H 0/0, 7,12; N 0/0, 10,78. — Calculé pour $C^{11}H^{18}O^5N^2$: C 0/0, 51,16; H 0/0, 7,00; N 0/0, 10,85.



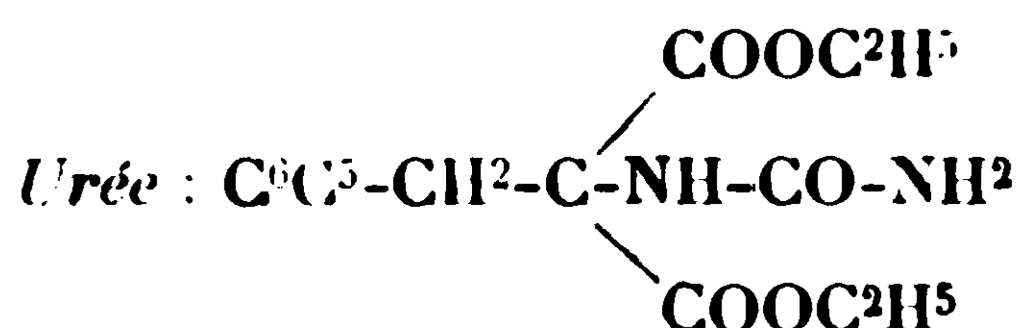
L'introduction de la solution éthérée d'isocyanate de phényle dans l'éther aminé, dissous lui-même dans l'oxyde d'éthyle anhydre, provoque une élévation de température qui entraîne l'ébullition du dissolvant. Il faut donc refroidir soigneusement pendant toute la durée de la réaction. Quand tout le réactif est introduit, on observe l'apparition de fines aiguilles qui finissent par occuper toute la masse. Au bout de vingt-heures on abandonne celle-ci à l'air et lorsque le produit est bien sec on le fait cristalliser dans un mélange d'alcool et de pétrole 60°-80. Il se dépose en belles aiguilles fondant à 113°, qui sont très solubles dans l'alcool absolu, solubles dans l'éther, beaucoup moins dans le pétrole, insolubles dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 60,92; H 0/0, 6,72; N 0/0, 8,48. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^5N^2$: C 0/0, 61,07; H 0/0, 6,58; N 0/0, 8,38.



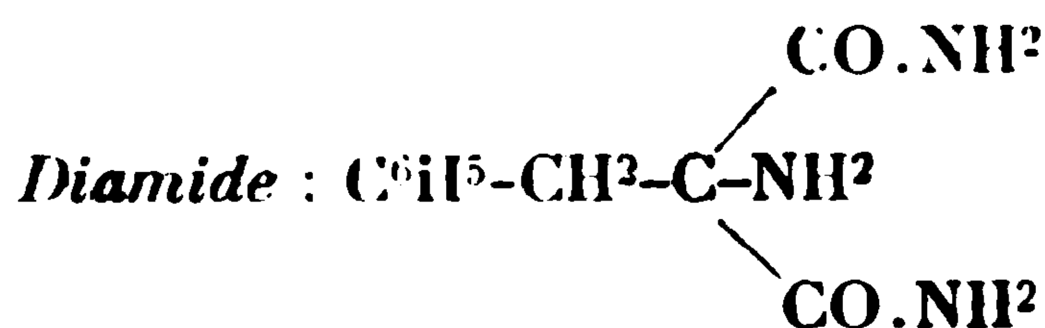
Ce composé prend naissance dans l'action du bromure de benzyle sur l'aminomalonate sodé; mais, ayant constaté que la condensation

à lieu à froid, nous avons jugé avantageux de l'effectuer au sein de l'oxyde d'éthyle anhydre, en opérant ainsi qu'il a été dit dans un paragraphe précédent. En partant du bromure de benzyle (1 M) et de l'aminomalonate sodé (1 M) on obtient finalement, après traitement à l'eau, etc... un résidu huileux jaune que nous avons vainement essayé de distiller dans le vide car ce traitement provoque la décomposition du produit. Ne pouvant utiliser la distillation, nous avons essayé de purifier ce produit en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique à 30 0/0 et en le reprécipitant ensuite de sa solution chlorhydrique par neutralisation de celle-ci au moyen d'ammoniaque. Par épuisement à l'éther de la liqueur ammoniacale, on extrait une huile incristallisable, même après l'avoir séchée en la chauffant pendant quelques temps à 100° dans le vide. Elle est vraisemblablement constituée par l'éther α aminobenzylmalonique *brut* dont le rendement dépasse 60 0/0 de la théorie, mais nous avons pensé que l'analyse de ce produit brut n'aurait pas grande signification et nous nous sommes contentés de l'identifier par sa transformation en urée et diamide correspondants qui, eux, sont des corps bien définis.



Le cyanate de potassium en solution acétique réagit normalement sur l'éther brut précédemment mentionné en donnant l'urée qui se sépare aussitôt. Par cristallisation dans l'éther acétique, on obtient une poudre microcristalline fondant à 234°, insoluble dans l'éther et dans le benzène, mais soluble dans l'alcool ainsi que dans l'eau à l'ébullition.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 58,33; H 0/0, 6,64; N 0/0, 9,07. — Calculé pour $C^{15}H^{20}O^5N^2$: C 0/0, 58,44; H 0/0, 6,48; N 0/0, 9,09.



L'éther aminobenzylmalonique brut (5 gr.) agité avec un excès (20 gr.) d'ammoniaque aqueuse saturée à 0°, donne lieu à la précipitation d'un produit pâteux qui demande plusieurs jours pour se transformer en un dépôt cristallin qu'on essore et fait cristalliser dans l'alcool ordinaire. On obtient ainsi de petites paillettes fondant à 156° qui sont insolubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool absolu même à froid et solubles dans l'eau, mais à l'ébullition de celle-ci seulement.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 57,99; H 0/0, 6,35 : N 0/0, 20,11. — Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2N^3$: C 0/0, 58,0; H 0/0, 6,3; N 0/0, 20,3.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 111. — Préparation des acides α-aminés par hydrolyse des éthers amino-alcoyl-maloniques ; par MM. R. LOCQUIN et V. CERCHEZ.

(8.9.1930.)

Les éthers aminoalcoylmaloniques dont nous venons de décrire quelques termes sont facilement transformables en acides α-aminés.

Il suffit pour cela de les hydrolyser en les chauffant à l'autoclave pendant six ou huit heures à 150° en présence d'un grand excès d'eau (environ vingt fois leur poids) ou bien en les faisant bouillir à reflux avec de l'acide chlorhydrique à 10 % (d = 1.015 environ).

Par perte d'alcool et de gaz carbonique on obtient ainsi, dans d'excellentes conditions, les acides α-aminés correspondants formés conformément au schéma :



$$R\text{-}C(NH^2){=}(COOC^2H^5)^2 + 2HOH \rightarrow R\text{-}CH(NH^2)\text{-}COOH + CO^2 + 2C^2H^5OH$$

Etant donné que la préparation des éthers amino-alcoyl-maloniques est relativement aisée, nous disposons ainsi d'un nouveau moyen d'obtention des α-amino-acides de ce genre, moyen qui complète heureusement ceux dont on disposait déjà et qui sont en général plus compliqués.

Quand on utilise comme agent d'hydrolyse l'eau surchauffée à 150°, on obtient directement l'acide α-aminé désiré par simple évaporation du liquide en chauffant ce dernier dans une capsule au bain-marie. Si l'opération a été effectuée dans un autoclave en bronze, il est parfois utile, avant d'évaporer l'eau, de faire passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré pour décomposer les traces de sels de cuivre qui ont pu se former et l'on ne concentre alors qu'après avoir filtré le sulfure de cuivre qui s'est précipité.

Même quand on part d'un éther aminoalcoylmalonique très pur, et bien qu'on ne fasse intervenir aucun autre réactif, les acides aminés obtenus de cette manière sont toujours plus ou moins colorés en jaune brun.

Pour les avoir incolores il faut les redissoudre dans une assez grande quantité d'eau, faire bouillir cette solution avec un peu de noir végétal (charbon de peuplier), la filtrer et l'évaporer à nouveau. Les produits obtenus sont alors tout à fait incolores. Pour les réactions habituelles, telles que les éthérifications par exemple, cette décoloration sur le charbon est tout à fait superflue.

Quand on utilise comme agent d'hydrolyse l'acide chlorhydrique dilué bouillant, l'opération est plus compliquée en ce sens qu'on obtient alors les acides aminés à l'état de chlorhydrates qu'il faut ensuite décomposer au moyen d'un alcali. Or, les acides α-aminés sont en général extrêmement solubles dans l'eau et il est alors difficile de les isoler du milieu salin dans lequel ils ont pris naissance. Ce mode opératoire peut néamoins être avantageusement employé lorsque l'aminoacide doit être éthérifié ou bien encore

lorsqu'on a affaire à un corps peu soluble dans l'eau, tel que la phénylalanine par exemple.

1° Obtention du glycocolle par hydrolyse de l'aminomalonate d'éthyle.

a) *Hydrolyse par l'eau surchauffée.* — 25 gr. d'aminomalonate d'éthyle fournissent — après 8 heures de chauffage à 150° — $9^{gr},5$ de glycocolle brut au lieu des $10^{gr},5$ exigés par la théorie. Nous avons identifié cet aminoacide en le transformant en chlorhydrate de son éther éthylique :



$$HCl.NH^2\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5$$

Il suffit pour cela de le chauffer avec dix fois son poids d'alcool saturé de gaz chlorhydrique ; quand tout est dissous, on évapore une partie de l'alcool et laisse refroidir. Il se produit ainsi un abondant dépôt de fines aiguilles qu'on essore et qui, après recristallisation dans l'alcool absolu, fondent à 144°, point de fusion du chlorhydrate de glycocollate d'éthyle.

b) *Hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 10 0/0.* — On la réalise en faisant bouillir à reflux l'éther aminomalonique avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique à 10 0/0 (d = 1.015 environ). Quand il ne se dégage plus de gaz carbonique, la réaction est terminée. On évapore à petit volume et par refroidissement le résidu se prend en masse. Par cristallisation dans l'alcool à 80 0/0 environ, on obtient un produit cristallisé en magnifiques aiguilles fondant à 185°, insolubles dans l'alcool absolu à froid, très peu à chaud, facilement solubles dans l'eau. La solution aqueuse donne un abondant précipité au contact d'une solution de nitrate d'argent.

Ainsi qu'en témoigne l'analyse ci-dessous, ces cristaux fondant à 185° sont constitués par un chlorhydrate de glycocolle. — Nous avons été étonnés de ne trouver dans la littérature aucune indication sur le point de fusion des sels de cette nature.

D'après Horsford (1), il existerait tout une série de chlorhydrates de glycocolle renfermant des proportions diverses d'acide aminé et d'acide chlorhydrique. Cet auteur a décrit, entre d'autres sels, sans en signaler le point de fusion, un « chlorhydrate basique » correspondant à :



$$2NH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH + HCl$$

composition qui se rapproche sensiblement de celle à laquelle conduisent les résultats analytiques que nous avons obtenus et qui ne sauraient être absolument concordants avec ceux qu'exige la théorie étant donné qu'on se trouve en présence d'un corps hygroscopique rapidement altérable.

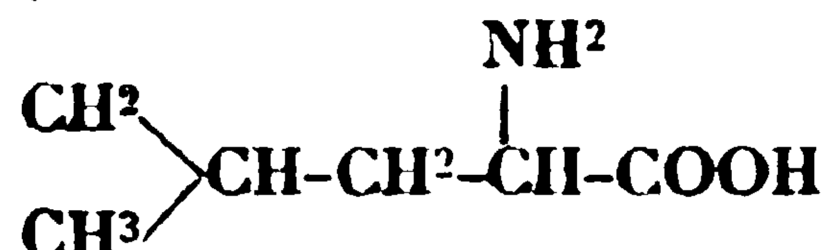
Analyse. — Trouvé : C 0/0, 26,10 ; H 0/0, 6,22 ; N 0/0, 14,97. — Calculé pour $2C^2H^5O^2N + HCl$: C 0/0, 25,73 ; H 0/0, 5,90 ; N 0/0, 15,01.

Ethérifié par ébullition avec de l'acide chlorhydrique alcoolique, ce chlorhydrate fondant à 185° se transforme en chlorhydrate de glycocollate d'éthyle fondant à 144°.

(1) Horsford, *Ann. Chem.*, 1846, t. 60, p. 1[illegible].

2° Obtention de la leucine par hydrolyse de l'amino-isobutylmalonate d'éthyle.

Cette opération a été réalisée au moyen de l'eau surchauffée. Nous avons ainsi recueilli directement l'acide α-aminoisocaproïque ou *leucine* ordinaire :



Pour l'identifier, nous avons transformé cet amino-acide en *dérivé benzoylé* par le procédé Schotten-Baumann suivant les indications de E. Fischer (2). Nous avons ainsi obtenu de belles tablettes hexagonales fondant nettement à 139°-140°, point déjà indiqué par MM. Bouveault et Locquin (3) pour le même composé.

3° Obtention de la phénylalanine a partir de l'éther aminobenzylmalonique.

L'hydrolyse de ce dernier éther a été effectuée par l'eau surchauffée ainsi que par l'acide chlorhydrique dilué.

Dans le premier cas, le produit brut obtenu après évaporation de l'eau fut lavé à l'alcool absolu et au benzène, puis cristallisé dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau en ajoutant à l'alcool méthylique maintenu à ébullition la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une dissolution totale. Par refroidissement, l'acide aminé en question se dépose en petites paillettes. De même qu'en ce qui concerne les autres acides aminés, le point de fusion de la phénylalanine (265° avec décomposition) ne peut constituer une indication précise pour son identification.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 65,18; H 0/0, 7,10. — Calculé pour $C^9H^{11}O^2N$: C 0/0, 65,5; H 0/0, 6,6.

Si l'on utilise l'hydrolyse en milieu acide, le dépôt solide obtenu après évaporation de la solution chlorhydrique est traité par une solution concentrée d'acétate de sodium pour décomposer le chlorhydrate auquel on a affaire. Au bout de quelques heures, on observe la formation d'un précipité pulvérulent qu'on essore, décolore au noir végétal et cristallise dans l'eau.

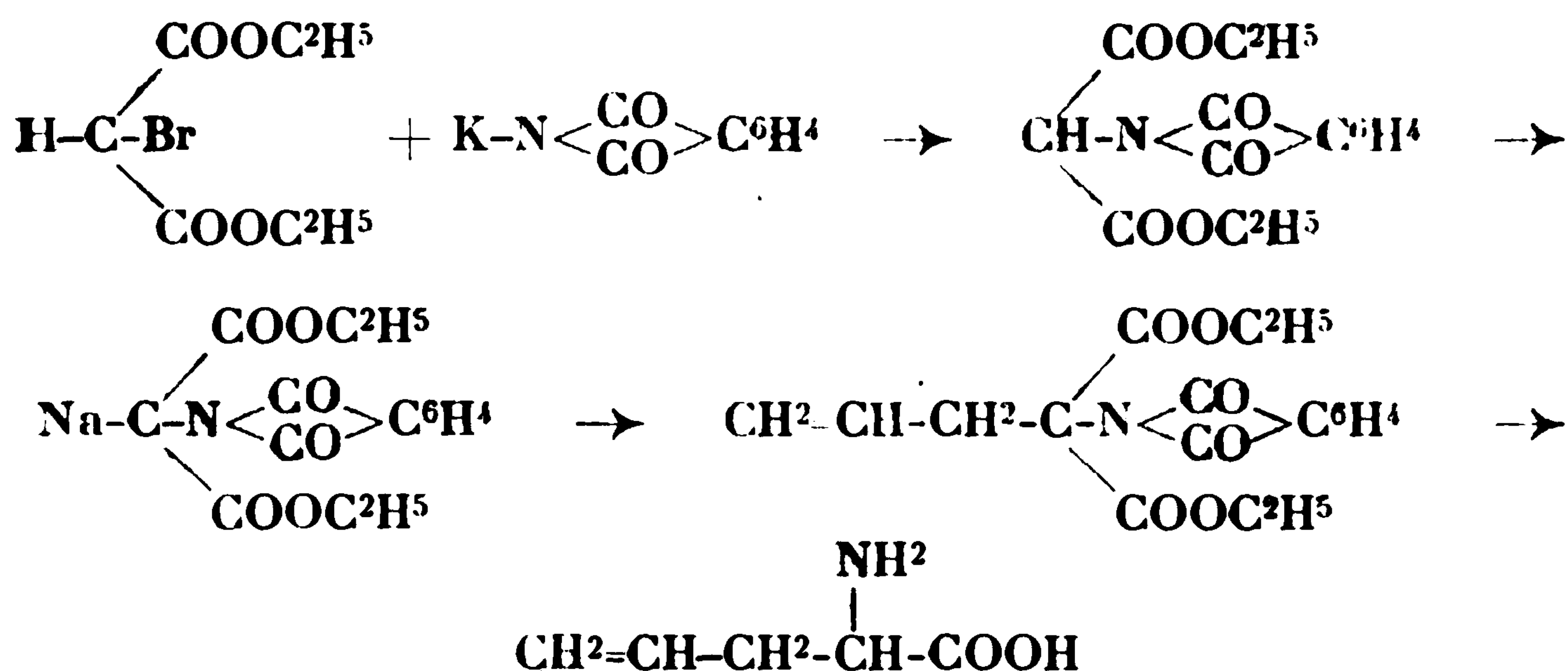
Analyse. — Trouvé : C 0/0, 65,21; H 0/0, 7,02. — Calculé pour $C^9H^{11}O^2N$: C 0/0, 65,5; H 0/0, 6,6.

4° Obtention de l'acide α-amino-allylacétique par hydrolyse de l'éther aminoallylmalonique.

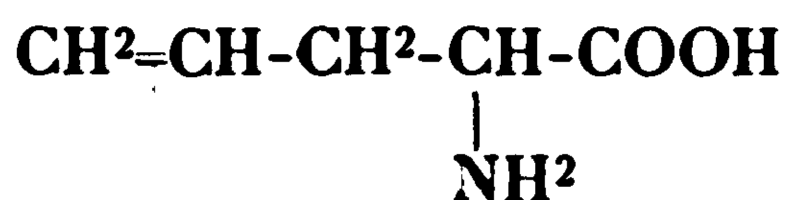
Les méthodes classiques de préparation des α-aminoacides, — la méthode de E. Fischer notamment — sont peu recommandables pour la préparation des aminoacides non saturés. Aussi ne connaît-on qu'un seul mode de préparation de l'acide α-aminoallylacétique, à savoir celui qu'a indiqué Sörensen (4) et qui consiste à condenser

(2) E. Fischer, *B. D. Chem. I.*, 1900, t. 33, p. 2373.
(3) Bouveault et Locquin : *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. 31, p. 1182.
(4) Sörensen, *Zeitschr. Physiol. Chem.*, 1905, t. 44, p. 148.

l'éther phtalimidomalonique sodé avec l'iodure d'allyle et à saponifier ensuite le produit ainsi obtenu :



Il était intéressant de voir si l'on n'arriverait pas plus facilement au même résultat à l'aide de l'éther aminoallylmalonique. L'expérience a pleinement satisfait notre attente et l'hydrolyse par l'eau surchauffée de ce dernier éther nous a conduit à l'acide aminé désiré :



Ainsi que l'a mentionné Sörensen, cet acide se présente, après cristallisation dans l'eau, sous la forme de paillettes se décomposant vers 250°, assez solubles dans l'eau mais insolubles dans l'alcool.

Analyses. — Trouvé : C 0/0, 52,46; H 0/0, 8,20. — Calculé pour $C^5H^9O^2N$: C 0/0, 52,2; H 0/0, 7,8.

Bref, les exemples ci-dessus donnés montrent que l'hydrolyse (par l'eau surchauffée ou par l'acide chlorhydrique dilué) des éthers amino-alcoyl-maloniques constitue un excellent mode de préparation des acides α-aminés.

(Faculté des Sciences de Lyon) (Chimie générale.)

N° 112. — Action des sels de diazonium sur la soie par P. SISLEY, A. SIMONNET et J. P. SISLEY.

(27.9.1930.)

Dans un travail antérieur (1) A. Morel et P. Sisley ont démontré que les colorations obtenues par Richard en traitant la laine et la soie par l'acide nitreux, puis par divers phénols et amines étaient bien dues à la formation de véritables matières colorantes azoïques.

(1) Les azoïques de la fibroïne de la soie, leur constitution : *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1217.

Cette diazotation se fait non point en utilisant l'azote amine de la fibre lequel est fixé sur des chaînes aliphatiques et n'est pas copulable; mais par fixation d'une chaîne diazoïque sur le groupement tyrosinique en ortho par rapport au groupement O.H. Cette fixation se faisant par l'action de l'acide nitreux en excès sur le dérivé nitrosé qui se forme en premier lieu.

Cette étude m'avait amené à étudier en collaboration avec mon fils l'action des sels diazoïques sur la fibroïne.

La Société des Etablissements Kuhlmann m'ayant d'autre part communiqué les intéressants résultats obtenus par M. Simonnet dans ses laboratoires d'application ainsi que le brevet pris par leur Société (2), nous avons décidé de publier en commun le résultat de nos recherches.

Il y a déjà longtemps la Badische avait préconisé l'emploi du rouge de nitrosamine pour la teinture en jaune solide au savonnage de la soie et dans une carte de teintures sur soie publiée en 1901, on trouve des échantillons de soie teints en jaune avec la phénylnitrosamine.

En 1924, J. Groot dans un travail effectué dans le but d'étudier la réaction de Richard sur les fibres animales, travail exécuté en collaboration avec J. C. Sander et Wechgelaer dans le laboratoire de technologie chimique de Deel en Hollande signale l'action des dérivés diazoïques et s'exprime ainsi (3) :

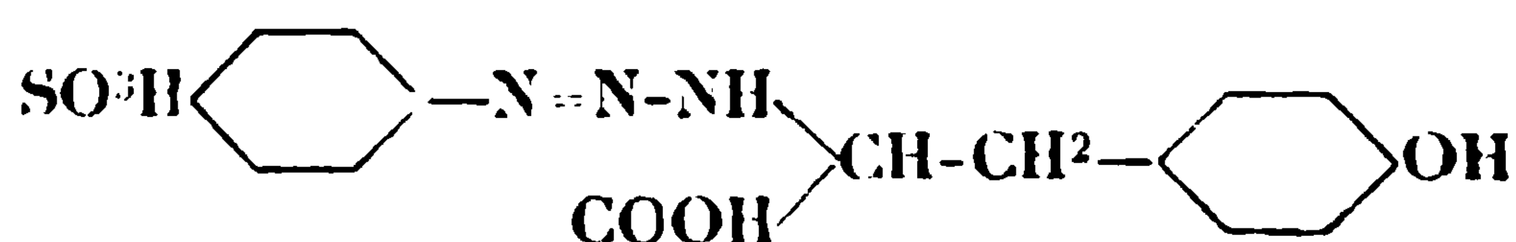
« Lorsqu'on traite d'une façon appropriée par la paranitraniline diazotée de la laine ou de la soie, il se forme des produits d'un beau jaune qui virent à une teinte bordeaux lorsqu'on les plonge dans un alcali dilué.

« Toutes sortes de diazoïques donnent lieu à une coloration, c'est-à-dire à la combinaison sur fibre avec la substance albuminoïde même.

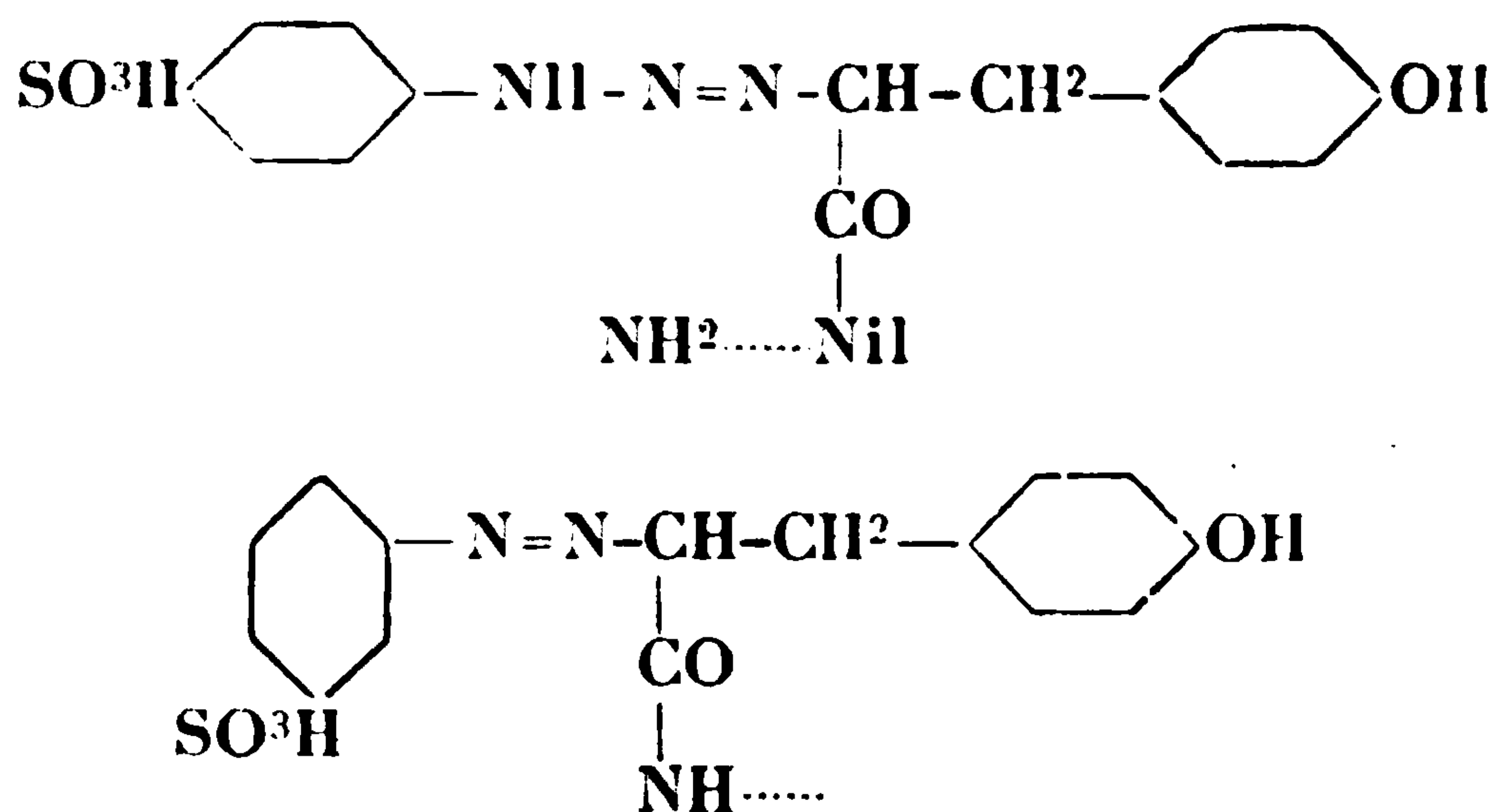
« En ce qui concerne cette combinaison, on pense à la réaction colorante de Pauly de l'acide diazobenzolsulfonique avec l'histidine, la tyrosine et le tryptophane ainsi qu'avec les matières albuminoïdes qui contiennent ces constituants. »

Groot envisage qu'avec la tyrosine il peut se faire un composé azoïque par copulation en ortho par rapport à l'OH ou un dérivé diazoaminé, tous deux pouvant subir des déplacements intramoléculaires qui expliquent pourquoi on voit apparaître une couleur rouge cerise en solution sodique alcaline couleur qui vire à l'orangé en solution acide.

Il donne à ces dérivés diazoaminés hypothétiques les formules suivantes :



(2) 22 mai 1930.
(3) *Chem. Weekblad*, Deel, 1924, t. 21, p. 454.



Dans ce travail nous nous sommes proposé d'étudier le mécanisme de l'action des sels de diazonium sur la fibroïne et de rechercher si cette réaction ne permettrait pas d'obtenir des colorations stables intéressantes.

Comme Groot, nous avons de notre côté reconnu que la réaction obtenue avec la paranitraniline diazotée était générale et qu'on pouvait lui substituer d'autres sels de diazonium.

Nous avons essayé un très grand nombre de dérivés diazoïques et constaté que la plupart donnent des colorations avec la laine et la soie.

Pour réaliser ces copulations il faut neutraliser la solution diazoïque ou opérer en présence d'acétate de sodium.

La soie est manœuvrée dans le bain à froid pendant un temps suffisant en général une demi-heure.

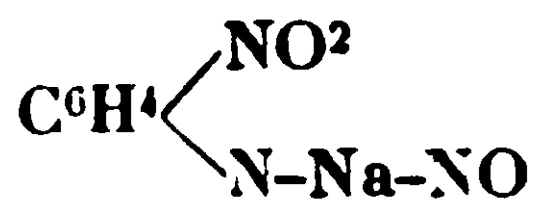
Dans ces conditions les bases suivantes donnent de belles colorations jaunes, jaune orangé ou brun jaune :

Orthochloraniline, Métachloraniline, 2.5 dichloraniline, Orthonitraniline, Métanitraniline, Paranitraniline 2 nitro, 4 chloraniline, 4 chloranisidine, Métanitroortho-Anisidine, 4 nitro orthotoluidine, 5 nitro orthotoluidine, 4 chloroorthotoluidine, Thioaniline, Acétylparaphénylène diamine, Dianisidine.

Un certain nombre de ces amines donnent des teintures présentant un intérêt industriel à cause de leur solidité au décreusage et au blanchiment à l'eau oxygénée. Cette application nouvelle est revendiquée par le brevet pris par la Société des Etablissements Kuhlmann.

A côté des bases précipitées un très grand nombre d'autres amines sulfonées ou non donnent des colorations avec la soie. Les diazodérivés des amines sulfonées donnent en général des nuances moins solides. D'autre part certains diazos copulent très difficilement en milieu neutre ou acide.

Lorsqu'on essaye de faire la copulation en liqueur alcaline il se forme des nitrosamines. Tel est le cas par exemple de la paranitraniline diazotée qui se transforme en liqueur alcaline en phénylnitrosamine.



Cette substance teint la soie en orangé rougeâtre même à froid si l'on vient à traiter la soie par un acide la couleur vire au jaune orangé par suite de la transformation en paranitrodiazobenzène qui copule avec la fibre.

La première teinture n'est pas solide au savonnage et dégorge fortement tandis que le produit de copulation avec le diazo est très solide.

Certains colorants azoïques aminés diazotés peuvent copuler avec la soie et engendrer des colorations intéressantes, tel est le cas par exemple des diazoz des substances suivantes :

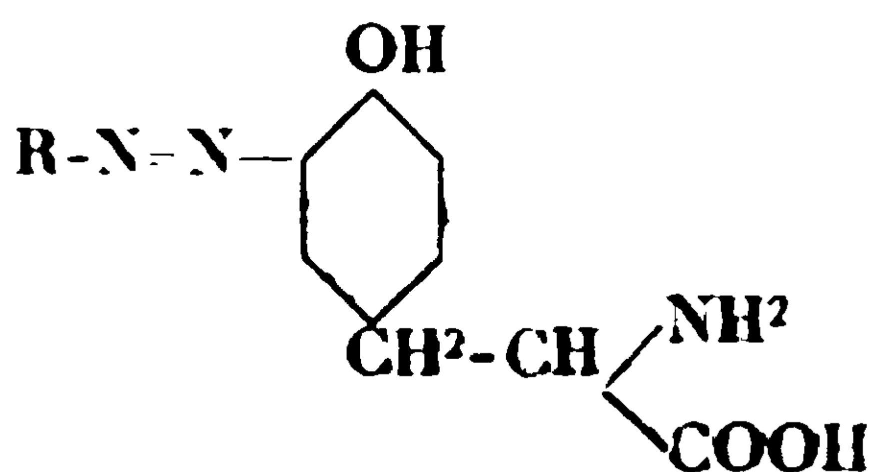
Amidoazobenzène, amidoazotoluène, Ethoxybenzèneazo-éthoxyamidobenzène, Méthoxybenzèneazométhoxyamidobenzène, Méthoxybenzène-azoéthoxyamidobenzène, Ethoxybenzèneazo-méthoxyamidobenzène, Amidobenzène-azoparamidotoluène.

La soie traitée à froid par les dérivés diazoïques de ces colorants à côté de l'azoïque formé par copulation avec la fibre, fixe toujours par teinture proprement dite une certaine quantité du diazo qui ne copule pas. Il en résulte que lorsqu'on vient à savonner bouillant, le groupement diazoïque libre se transforme partiellement en groupement OH et il se fixe sur soie un colorant complexe provenant de la copulation du diazo avec le colorant hydroxylé formé par décomposition.

Cette double action s'observe toutes les fois qu'on diazote et traite par le savon bouillant des teintures sur soie obtenues avec des colorants diazotables.

Tel est le cas de la primuline qui a été utilisée pour obtenir sur soie un beau jaune solide par diazotation et traitement par le savon bouillant. Le diazo de la primuline étant très stable c'est l'azoïque fibroïne azoprimuline qui domine.

Etant donné nos recherches antérieures sur la réaction de Richard, il était très vraisemblable d'admettre que ces colorations étaient dues à la formation de colorants azoïques par copulation des diazos avec le groupement tyrosinique de la fibre, la copulation se faisant en ortho par rapport au groupement OH de la tyrosine.



Les formules hypothétiques de Groot qui faisaient de ces composés des dérivés diazoaminés étaient à priori peu vraisemblables. En effet on ne connaît pas de diazoaminés provenant de la copulation d'amines aromatiques diazotées avec des groupements amidés appartenant à des chaînes alipbatiques. Nous avons vérifié que la benzylamine ne donne rien de semblable. D'autre part de

tels composés devraient être très instables ce qui n'est pas le cas de ces colorations qui sont au contraire remarquablement solides.

Afin de trancher la question nous avons particulièrement étudié la copulation du diazoparanitro-benzène avec la fibroïne. Cette copulation se fait très facilement en traitant la soie à froid dans une solution neutralisée par le carbonate de chaux ou additionnée d'acétate de sodium, la copulation est presque complète au bout d'une demi-heure et après deux heures il n'y a plus aucune augmentation d'intensité de la nuance.

Par des essais de titrage de la solution de diazoparanitrobenzène avant et après teinture nous avons pu déterminer que la soie absorbait une quantité de diazo correspondant à 5, 4 0/0 de tyrosine. C'est exactement la moitié de la tyrosine existant dans la soie si l'on s'en rapporte aux chiffres donnés par Furth qui trouve 10 à 11 0/0 de tyrosine dans la soie (4).

Nous avons, d'autre part, vérifié que la paranitraniline diazotée donne une matière colorante jaune orangé avec la Tyrosine elle-même.

On l'obtient facilement avec un rendement presque théorique. C'est une poudre jaune brunâtre insoluble dans l'eau, très soluble dans la soude caustique, le carbonate de soude et l'ammoniaque avec une coloration grenat. Les acides dilués donnent un précipité jaune brun avec la solution alcaline. L'acide chlorhydrique concentrée dissout légèrement le colorant avec une coloration cerise, l'addition d'eau précipite la couleur.

L'analyse du produit séché à 120° nous a donné Azote 0/0 16,4. — Calculé pour $C^{15}H^{14}N^{4}O^{5}$: 16,9.

Ce colorant fraîchement précipité teint la soie et l'acétate de cellulose en jaune orangé sur bain de savon coupé.

Ceci étant donné nous avons cherché à isoler la paraphénylène-diamine des produits de réduction de l'azoïque paranitro-benzène azofibroïne.

Pour cela 50 gr. de soie teinte avec la paranitraniline diazotée ont été savonnés bouillant de façon à éliminer toute trace de diazo-paranitrobenzène absorbé. La soie bien rincée a été traitée par une solution bouillante d'hydrosulfite de soude rendue légèrement alcaline par un peu de carbonate de soude. La fibre se décolore, la liqueur de réduction est concentrée jusqu'au volume de 100 cc. puis extraite à la benzine.

La benzine évaporée laisse un résidu solide qui recristallisé deux fois dans la benzine donne un P. F. de 140°, le dérivé mono-acétylé un P. F. de 162° et le dérivé diacétylé 295°. Le résidu oxydé en présence d'aniline donne une coloration bleue. Le phénol et l'hypochlorite donnent une coloration violette. Enfin en solution chlorhydrique l'hypochlorite donne de la quinone dichlorimide P. F. 124°.

On caractérise ainsi nettement la paraphénylène-diamine formée

(4) *Journ. Biol. chem.*, 1924, t. 59.

par scission de l'azoïque fixé sur la fibre et réduction du groupe nitré.

La soie ainsi réduite est très facilement diazotable et se comporte comme l'amidofibroïne déjà étudiée par Morel et Sisley (5).

En substituant à la paranitraniline, l'orthonitraniline on obtient également avec la soie une coloration jaune intense. En procédant à la réduction hydrosulfitique sur 50 gr. de soie la fibre se décolore également. La liqueur de réduction extraite par l'éther donne par évaporation de ce solvant un résidu qui, cristallisé dans l'alcool fond à 102-103° PF de l'orthophénylène-diamine que l'on caractérise par la phénantbrène-quinone laquelle donne une pbénanthrazine de PF 217°.

Nous avons enfin mis en évidence la présence du groupe nitré dans la soie traitée par le diazoparanitrobenzène en traitant la fibre teinte par une solution diluée de Na^2S à l'ébullition. La coloration sous l'influence de l'alcali vire du jaune orangé au brun corinthe. puis le groupement nitré se réduisant la fibre devient jaune brun, bien rincée et avivée elle est alors d'un jaune moins orangé que la fibre non réduite et elle ne donne plus de coloration rouge grenat avec les alcalis. Le groupement NO^2 est alors transformé en groupement NH^2 lequel peut être diazoté sur fibre.

C'est ainsi qu'en traitant la soie ainsi réduite par 3 0/0 de nitrite de soude et 10 0/0 de HCl pendant 20 minutes à l'abri de la lumière directe la fibre en se diazotant vire au grenat et en la traitant par le β-naphtolate de sodium on obtient un rouge vif très solide.

En faisant la copulation avec l'α-naphtylamine on obtient un noir violacé qui rediazoté et copulé à la métatoluylène-diamine donne un beau noir.

Nous avons pu obtenir des résultats analogues avec l'orthonitraniline, la métanitraniline et la paranitroortboanisidine.

Ces expériences ne laissent aucun doute sur la constitution de ces couleurs et démontrent qu'il s'agit bien d'un azoïque de la fibroïne dans lequel la copulation se fait avec le groupement tyrosinique en ortho par rapport à OH.

Il est intéressant de noter que ces azoïques de la soie ne diffèrent que très peu comme nuance des colorants obtenus avec des substances beaucoup plus simples.

Nous avons en effet préparé le colorant paranitrobenzène-azoparacrésol lequel présente à peu près la même nuance et les mêmes réactions que le colorant obtenu avec la fibroïne. Seule la solidité des teintures au savonnage diffère considérablement.

La grosse molécule protéïque insoluble inactive quant à la nuance ne fait donc que modifier la solubilité et par suite la solidité au savonnage.

(Travail effectué dans les laboratoires de la Société Anonyme Vulliod, Ancel et de la Société des Etablissements Kuhlmann.)

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. 43, p. 1132.

N° 113. — Sur les alcoyl-*Py*-quinoléines (généralisation de la réaction de Skraup appliquée aux α-alcoylglycérols); par M. Raymond DELABY et Mlle Jeanne HIRON.

(8.11.1930.)

D'heureuses modifications à la réaction initiale de Skraup nous ayant permis d'obtenir la quinoléine dans des conditions avantageuses (1), nous avons pensé les appliquer à l'action de l'aniline sur les homologues du glycérol, facilement accessibles à présent (2).

Le problème était plus délicat. Le glycérol lui-même se déshydrate en majeure partie en acroléine, mais il se fait aussi de l'aldéhyde acétique et du formol : il est possible que le faible rendement en quinoléine par rapport au glycérol, obtenu dans la réaction de Skraup, soit dû, en partie, à ce second mode de déshydratation. La déshydratation des α-alcoylglycérols est théoriquement encore plus compliquée; et en fait, l'un de nous n'a pu isoler l'aldéhyde β-éthylallylique des produits de la catalyse déshydratante de l'éthylglycérol sur sulfate de magnésium à 340-360°, ou au moyen de bisulfate de potassium ou encore de l'acide orthophosphorique (3).

Quoi qu'il en soit, nous avons pu obtenir les homologues de la quinoléine dans le noyau pyridique, en faibles quantités il est vrai, par la réaction de Skraup que nous avons améliorée. Nous montrons également que les alcoyl-*Py*-quinoléines issues de cette condensation sont des mélanges des isomères α et γ, le premier étant toujours prépondérant, et même le constituant essentiel. Ce fait expérimental démontre indirectement la formation intermédiaire d'un aldéhyde α-éthylénique, R-CH=CH-CHO.

En effet, deux interprétations de la réaction de Skraup ont été proposées (4), dans lesquelles on admet initialement la déshydratation du glycérol en acroléine sous l'influence de l'acide sulfurique. La condensation de l'acroléine et de l'aniline fut d'abord expliquée par la formation d'une imine phénylée, qui se cyclisait ensuite sous l'influence de l'agent oxydant (nitrobenzène, acide arsénique, sels stanniques, ferriques, etc...). Biaise et Maire montrèrent que l'aniline se fixe plutôt sur la double liaison de l'acroléine; l'aldéhyde β-anilinopropionique formé se déshydrate et s'oxyde simultanément pour donner la quinoléine. Leur démonstration est basée sur les faits expérimentaux suivants : la condensation de l'aldéhyde crotonique et de l'aniline conduit à l'α-méthylquinoléine, tandis que celle des cétones vinylées, isomères des aldéhydes α-éthyléniques, ou des cétones β-chloréthylées et de la même base, aboutit aux γ-alcoylquinoléines; il est facile de voir que la première interprétation basée sur la formation intermédiaire d'une base de Schiff conduit exactement aux résultats inverses des constatations expérimentales. Avec les alcoylglycérols employés dans nos expériences, la déshydratation peut conduire théoriquement aussi bien à des aldéhydes et à des cétones non saturés : la formation pré-

pondérante de l'isomère α laisse donc penser que, conformément au mécanisme de Blaise et Maire, le produit intermédiaire de la déshydratation est ici un aldéhyde éthylénique. Il sera en outre intéressant par la suite de chercher les conditions expérimentales de déshydratation et d'isolement différentes de celles rappelées ci-dessus et permettant d'atteindre directement, à partir des alcoylglycérols, les homologues de l'acroléine et de l'aldéhyde crotonique, ou leurs isomères.

Dans ce mémoire, nous indiquons aussi une amélioration à la préparation du *bleu d'alizarine*, matière colorante servant surtout à l'impression, généralement connue sous le nom de Bleu Prudhomme, et obtenue en condensant la β-amino- ou la β-nitro-alizarine et le glycérol. Ce perfectionnement consiste, comme dans la préparation de la quinoléine, à ajouter de l'acide vanadique comme catalyseur d'oxydation. Nous n'avons pas encore réussi à en obtenir les homologues, en substituant au glycérol ses homologues α-alcoylés.

Partie expérimentale.

α-*Alcoylglycérols*, R-(CHOH)^2-CH^{2}OH

ils ont été obtenus à partir de l'acroléine suivant la méthode rappelée précédemment (2). Quelques améliorations ont été apportées : condensation de l'organomagnésien mixte et de l'acroléine dans les proportions de 0 mol. 66 seulement de celle-ci par atome-gramme de magnésium introduit en réaction et dissolution de la magnésie dans l'acide acétique dilué, les rendements en vinyl-éthyl-, vinylpropyl- et vinylbutyl-carbinols s'élèvent ainsi respectivement à 52, 60 et 54 0/0 de la quantité théorique, calculés par rapport à l'aldéhyde; alcoolyse du mélange d'acétines par 10 molécules d'alcool méthylique chlorhydrique, ce qui a permis d'obtenir d'emblée les alcoylglycérols purs dans la proportion de 54-55 0/0 de la quantité théorique calculée sur l'alcool non saturé mis en œuvre.

Les expériences qui vont suivre ont exigé la préparation d'assez grandes quantités d'alcoylglycérols : nous avons ainsi vérifié que la méthode initiale permet de travailler sur des proportions plus élevées, en donnant même de meilleurs résultats : nous avons obtenu assez facilement au laboratoire, environ 800 gr. d'éthyl-, 200 gr. de propyl- et 100 gr. de butyl-glycérols.

α-*Ethylquinoléine*, C^{11}H^{11}N.

Signalons d'abord deux insuccès d'obtention : par application du procédé de Barry Barnett (5), au moyen de l'oxyde ferrique et en substituant l'éthylglycérol au glycérol; ensuite, en utilisant l'acide vanadique et la thorine comme catalyseurs d'oxydation et de déshydratation qui améliorent beaucoup la réaction primitive de Skraup (1).

Par contre l'action fractionnée de l'acide sulfurique, autre perfectionnement de la réaction de Skraup (1), appliquée à des proportions équimoléculaires d'aniline et d'éthylglycérol, permet d'obtenir 15 0/0 de la quantité théorique d'éthylquinoléine. Dans un appareil à reflux, on mélange 31 gr. d'aniline, 40 gr. d'éthylglycérol, 22 gr. de nitrobenzène et 40 gr. d'acide sulfurique à 66° B. Même avant chauffage, l'addition d'acide provoque une courte réaction n'entraînant aucune perte de produit. On chauffe au bain d'huile à 150° pendant 10 heures. Après refroidissement, on ajoute 16 gr. d'acide sulfurique, chauffe 10 heures: ajoute encore 16 gr., chauffe 3 heures; ajoute enfin 8 gr. d'acide et termine par un chauffage de 3 heures. On entraîne à la vapeur, d'abord en milieu acide, puis en milieu alcalin, et conduit la suite des opérations comme il est indiqué dans notre mémoire sur la quinoléine. On recueille finalement sous 27 mm., 11 gr. de 87 à 92° (aniline), 1 gr. de 110 à 137°, 8 gr. de 145 à 150° (éthylquinoléine).

Le même résultat est obtenu par la technique indiquée pour la quinoléine dans le manuel de Freundler et Marquis (6), mais la quantité d'éthylglycérol doit être portée au double de la proportion équimoléculaire avec l'aniline: 51 gr. du premier et 19 gr. du second, en présence de 12 gr. de nitrobenzène et 28cc,5 d'acide sulfurique, ont fourni 10 gr. d'éthylquinoléine distillant en majeure partie entre 255 et 262°. En outre, le départ de la réaction reste brutal et il se fait une quantité importante de résine.

Les alcoylquinoléines sont plus difficilement entraînables à la vapeur que la quinoléine elle-même. En utilisant un petit surchauffeur de laboratoire, 90 gr. de quinoléine passent avec 2 litres environ d'eau; il en faut plus de 5 litres pour entraîner une dizaine de grammes d'éthylquinoléine, et 20 litres pour isoler 8 gr. de propylquinoléine.

Reher (7) a fixé les points d'ébullition des isomères α et γ de l'éthylquinoléine obtenus par décomposition des chloroplatinates : 256°,6-258°,6 pour le premier, 271-274° pour le second. Nous avons rectifié soigneusement dans le vide les produits issus de plusieurs opérations et nous avons recueilli sous 13 mm. : 24 gr. de 128 à 131°, 3 gr. de 131 à 143° et 0gr,75 à 143°. La première fraction est l'α-éthylquinoléine pure, liquide à odeur forte, presque incolore quand elle vient d'être distillée, prenant une teinte rouge brun s'accentuant de plus en plus par conservation, $d_4^{17} = 1,050$, $n_D^{23} = 1,5979$, R. M. trouvé 51,3 et calculé 50,2.

L'oxydation chromique de cette base, en suivant les indications de Riedel (8), nous a donné l'acide quinaldique F. 154° (fusion instantanée sur bain de mercure), alors que les acides quinoléiques isomères β et γ fondent respectivement vers 275 (déc.) et à 261°.

Picrate, trouvé F. inst. 148°, constante déjà indiquée. Le picrate de la fraction de queue fond à 175-180° : il est indiqué 192° pour celui de la γ-éthylquinoléine; cette fraction renferme encore de l'isomère α. D'ailleurs dans un mélange des deux bases, Reher après trente fractionnements n'avait caractérisé nettement que l'isomère α.

Chloroplatinate, F. inst. 185°, Pt 0/0, trouvé 26,51, calculé pour $Cl^4Pt(C^{11}H^{11}N.ClH)^2$: 26,83.

Chloromercurate, trouvé F. inst. 118°, température indiquée par Reber.

Iodomercurate, obtenu suivant la technique de François et Blanc (9); les concentrations déterminées pour qu'il ne se produise pas de précipitation à chaud, sont : solution à 0,25 0/0 de base dans ClH au cinquième, dilution au quart du réactif iodomercurique avec une solution d'iodure de potassium à 7,5 0/0. On porte au bain-marie bouillant 100 cc. de chaque solution; au mélange, on ajoute 0gr,50 de sulfite de sodium et laisse dans une marmite norvégienne. Cristaux jaune serin, lavés avec ClH au 1/5, séchés sur soude et acide sulfurique dans le vide. F. inst. 135°. Trouvé I 0/0 : 50.05 et Hg 0/0 : 26,13; calculé pour $C^{11}H^{11}N.I^2Hg.IH$: 51.55 et 27,06.

Iodobismuthate, même technique, aiguilles rouges. F. 205° (déc.).

Iodostibinate, jaune orangé, F. inst. vers 180°.

α-*Propylquinoléine*, $C^{12}H^{13}N$.

Le procédé par action fractionnée de l'acide sulfurique sur des proportions équimoléculaires d'aniline et de propylglycérol est celui qui donne les meilleurs résultats : 17,5 0/0 de rendement et la réaction est tranquille. Toutefois une opération conduite dans des conditions semblant identiques, n'a donné que 7 0/0 sans perte apparente de réactifs au départ.

La fraction principale distille entre 142 et 145° sous 13 mm.: c'est l'isomère α, liquide à mêmes caractères organoleptiques que l'homologue inférieur : $d_4^{17} = 1,038$, $n_D^{23} = 1,5886$, R. M. trouvé 55,8 et calculé 54,8.

Picrate, trouvé F. 159°; il est indiqué 163-164°, les fractions supérieures ($Eb_{13} = 145$ à 155° et 155 à 175° donnent un picrate F. 160°; elles renferment encore l'isomère α en quantité prépondérante, car le picrate de la base γ pure fond à 204°.

Chloroplatinate, la solution évaporée et reprise plusieurs fois par l'acide chlorhydrique concentré n'a pas cristallisé après un mois; *chloromercurate*, aiguilles blanches, F. 112-113° et *iodobismuthate*, cristallisé de l'alcool, F. 186°.

α-n-*Butylquinoléine*, $C^{13}H^{15}N$.

Employé la technique avec fractionnement de l'acide sulfurique; la base étant très difficilement entraînable par la vapeur d'eau, nous avons épuisé à l'éther le produit de la réaction, après le premier entraînement habituel en milieu acide qui élimine le nitrobenzène en excès : rendement très faible.

L'*α-n-butylquinoléine* distille à 150-155° sous 12 mm.; $d_4^{18} = 1,020$, $n_D^{23} = 1,5799$, R. M. trouvé 60,5 et calculé 59,4. *Chloroplatinate*, $Cl^4Pt(C^{13}H^{15}N.ClH)^2$, F. inst. 163°,5; Pt 0/0 trouvé 24,74, calculé 24,9. *Picrate*, F. inst. 143°. *Iodobismuthate*, crist. aic. F. 163°.

Bleu d'alizarine, $C^{17}H^9O^4N$.

Généralement, dans la réaction de Skraup appliquée à la β-amino- ou à la β-nitroalizarine, on met en œuvre au moins 4 molécules de glycérol pour une de base; comme nous pensions pouvoir préparer les homologues du Bleu Prudhomme, nous avons condensé ces matières premières en proportions équimoléculaires.

On fait au mortier une pâte homogène avec 5gr,30 de β-aminoalizarine, 3gr,8 de glycérol, 8 cc. d'acide sulfurique à 66° B., 1 gr. de nitrobenzène et 0gr,10 d'acide vanadique. Cette masse est chauffée une demi-heure à 130° au bain d'huile; elle se liquéfie peu à peu, puis durcit. On la reprend par l'eau chaude et essore après refroidissement. Le précipité est traité par l'acide sulfurique dilué à l'ébullition; on filtre sur entonnoir à filtration chaude et le sulfate de la matière colorante précipite à froid; lavé à l'eau, il devient bleu. Mis en suspension dans l'eau en présence de borate de sodium, il se fait une liqueur surnageante violette; le précipité de borate insoluble est essoré et lavé jusqu'à ce que le filtrat soit bleu. On le décompose par l'acide chlorhydrique dilué et le chlorhydrate recueilli est lavé à fond à l'eau. La base libre est recristallisée de l'alcool amylique, ce qui exige beaucoup de solvant : on recueille ainsi 2gr,6 d'une poudre brun foncé. Une nouvelle cristallisation dans l'acide acétique donne finalement, séchés à l'étuve ou dans le vide sur chaux, 2 gr. de bleu d'alizarine fusible à 273° (Auerbach indique 268-270°).

Le picrate cristallisé dans le benzène est en prismes rouge orangé foncé, fusibles à 245° au bloc Maquenne, température indiquée par Graebe. Comme lui nous avons constaté sa facile décomposition par l'eau : conservé dans l'atmosphère du laboratoire, le picrate devient bleu foncé après un certain temps.

Résumé.

1° La réaction de Skraup a été appliquée à trois homologues du glycérol : les résultats sont moins bons que dans le cas de la quinoléine elle-même, et, en outre, il se forme la *Py*-alcoylquinoléine-α, plus ou moins mélangée de l'isomère γ. L'action progressive de l'acide sulfurique dans la réaction améliore le rendement; les catalyseurs utilisés avec succès dans la préparation de la quinoléine (acide vanadique, thorine), au contraire, le diminuent;

2° L'α-éthylquinoléine a été caractérisée par oxydation en acide quinaldique par son picrate, son chloroplatinate et son iodomercurate;

3° Une technique de préparation du bleu d'alizarine est indiquée à partir de la β-aminoalizarine et en présence de nitrobenzène et d'acide vanadique.

Bibliographie.

(1) G. Darzens, R. Delaby et J. Hiron, *Bull.*, 1930 (4), t. **47**, p. 227.
(2) R. Delaby, *Ann. Chim.*, 1923 (9), t. **19**, p. 275; *Bull.*, 1923 (4), t. **33**, p. 602 et 711.
(3) R. Delaby, *Ann. Chim.*, 1923 (9), t. **20**, p. 216.
(4) E. E. Blaise et M. Maire, *Bull.* 1908 (4), t. **3**, p. 671.
(5) E. de Barry Barnett, *Chem. News*, 1920, t. **121**, p. 205.
(6) Freundler et Marquis, *Manuel de T. P. de chimie organique*, Hachette 1908, p. 338.
(7) L. Reher, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 2734.
(8) C. Riedel, *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 1613.
(9) M. François et L. G. Blanc, 1922 (4), t. **31**, p. 1208 et 1304; 1923, t. **33**, p. 333 et 640.

Pour plus de détails expérimentaux et la bibliographie complète, voir Thèse Doct. Univ. Pharm. J. Hiron, Paris 1930. Contribution à l'étude de la quinoléine et des *Py*-alcoylquinoléines.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 114. — Note sur l'amyloïde cellulosique par le Dr JUSTIN-MUELLER.

(7.10.1930.)

Généralement, on donne le nom d'amyloïde au produit obtenu par l'action de l'acide sulfurique, d'une concentration donnée, sur de la cellulose. Pour éviter toute confusion, nous mentionnerons que Virchow a donné le nom de « substance amyloïde » à un produit qui se dépose dans divers organes — rein, rate, foie, — et qui présente la composition des matières albuminoïdes. Cette substance est une poudre blanche, qui se colore en rouge ou en acajou par l'iode, et en bleu ou violet par l'iode et l'acide sulfurique (1).

L'amyloïde dérivé de la cellulose, que nous désignerons par « Amyloïde cellulosique », peut être considéré comme ayant été produit pour la première fois par Poumarède et Figuier en 1846 (2). Ceux-ci n'avaient peut-être pas isolé ce corps, mais ils sont les premiers qui ont obtenu du papier parchemin. Ils laissèrent du papier pendant 30 secondes en contact d'un mélange de 2 volumes d'acide sulfurique à 66° Bé et un volume d'eau, en lavant immédiatement et en passant ensuite dans une eau ammoniacale. Or, le papier parchemin est en grande partie, si ce n'est complètement, amyloïdé, et il est incontestablement le point de départ de la préparation de l'amyloïde cellulosique. Franchimont a donné un mode

(1) E. Lambling, *Dict. de Wurtz*, suppl. II, p. 263.
(2) *C. R.*, 1846, t. **23**, p. 918.

de préparation de ce dernier (3). « Broyer de la cellulose avec de l'acide sulfurique concentré, de façon qu'il n'y ait ni élévation de température, ni coloration de la masse, il se forme une substance homogène analogue à de l'empois. Par addition d'eau, une poudre blanche, l'amyloïde, se précipite; cette poudre se colore en bleu par l'iode. Dans la solution, il reste de la dextrine. Par ébullition, l'amyloïde (non lavé) se transforme en glucose ».

Plus récemment, Heberlein (4) a utilisé l'action de l'acide sulfurique sur la cellulose, en traitant des tissus fins, de coton blanchi, par un passage très court en acide sulfurique à 54° Bé. Le tissu ainsi parcheminé ou amyloïdé, prend un aspect de batiste transparente d'un effet particulier.

Partie expérimentale. — En traitant de la cellulose (papier filtre blanc) par de l'acide sulfurique concentré (60° Bé), la cellulose est, non seulement dissoute, mais elle est complètement hydrolysée. Pour obtenir de l'amyloïde il est, d'après nos essais, indispensable d'employer de l'acide d'une concentration bien déterminée.

Nous avons obtenu le meilleur résultat en employant de l'acide sulfurique d'une densité de 1.580, soit 53° Bé.

Comme proportion, nous avons trouvé que 5.82 parties de cellulose pour 100 parties, en poids, d'acide sulfurique à 53° Bé, se dissolvent bien, en formant un ensemble épais d'un aspect ressemblant à un empois d'amidon. Avec une proportion plus élevée de cellulose, il reste dans la masse des particules parcheminées non dissoutes.

Nous avons travaillé en refroidissant l'acide sulfurique pendant l'introduction de la cellulose, nous n'avons toutefois pu constater ni élévation de température, ni coloration de la masse, et cela avec 500 grs. d'acide sulfurique mis en œuvre.

En diluant avec de l'eau, ou mieux, en versant la masse lentement dans une grande quantité d'eau froide, il y a, bien entendu, une élévation notable de température. Il se forme à ce moment un précipité blanc caillebotteux dans l'eau. Pour obtenir un précipité pulvérulent, il est nécessaire d'employer pour la dissolution un grand excès d'acide sulfurique, ou encore laisser la cellulose plus longtemps en contact avec l'acide; mais ceci est dangereux, car par le contact prolongé l'amyloïde formé est attaqué, il y a hydrolyse, partielle d'abord, puis complète si le contact est par trop prolongé.

En précipitant la masse visqueuse aussitôt formée, l'eau dans laquelle le précipité a été obtenu ne contient pas trace de glucose et nous n'avons pas pu nettement y déceler des traces de dextrine. Par contre, après contact prolongé avec l'acide, l'eau de précipitation contient nettement du glucose et cela d'autant plus que le contact a été plus long.

(3) *C. R.*, t. [illegible], p. 755.
(4) *Textilberichte*, 1923, t. 4, p. 478, et *Chem. Zeit. Fortschrittsberichte* 1928, p. 107.

Le précipité obtenu est ensuite lavé jusqu'à réaction neutre. L'amyloïde, qu'il soit obtenu sous forme de précipité [illegible] ou pulvérulent, possède les propriétés suivantes :

Colorations à l'iode-ioduré.

Amyloïde pâte acide...... Corinthe.
— pâte neutre .... Bleu.
— produit sec..... Noir bleu.
Cellulose de départ...... Brun jaune éphémère.

Réactions diverses.

Réactifs	Pâte acide	Pâte neutre	Produit sec
Soude ou potasse caustique concentrée. En chauffant	*Solable* janne serin	*Solable* janne serin	*Imparfaitement soluble* Se dissout un peu mieux jaunit, puis brunit
Soude ou potasse caustique diluée. En chauffant	*Solable* jaune serin	*Solable* jaune serin	*Peu soluble* *peu soluble* en brunissant
Ammoniaque à froid et à chaud.	Insoluble	Insoluble	Insolnble
Carbonate de soude et carbonate de potasse à froid et à chaud.	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Acétone.	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Acide acétique cristallisable.	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Ether-alcool.	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Oxyde de cuivre ammoniacal (réactif de Péligot).	Soluble	Soluble	*Insoluble* : à l'ébullition : partiellement soluble

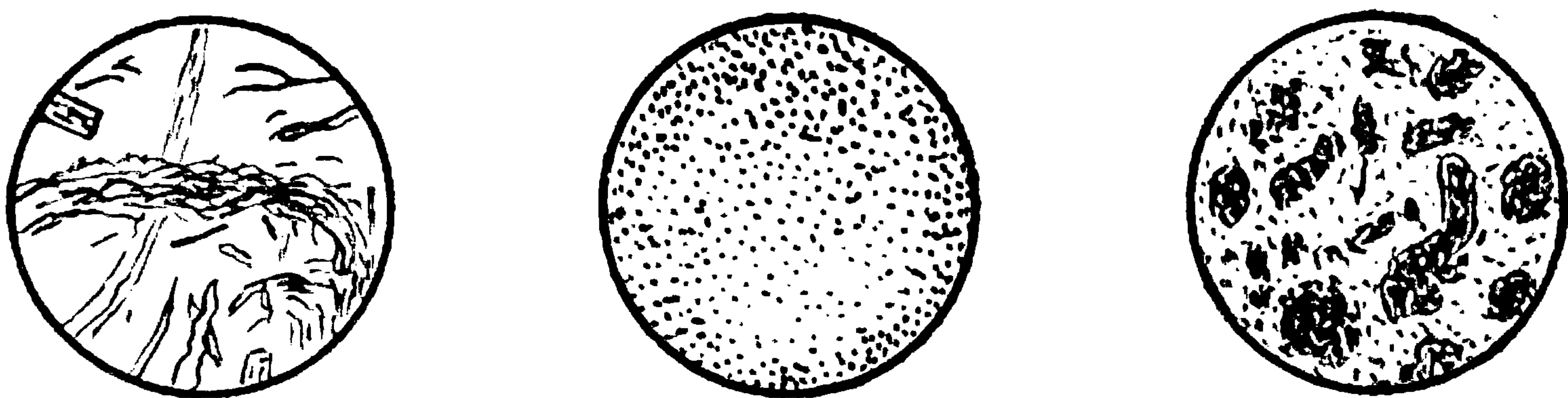
L'amyloïde dissoute dans la soude caustique est reprécipité de ces solutions par les acides.

Par la dessication, l'amyloïde prend un aspect corné, grisâtre, plus ou moins translucide, et devient dur. En séjournant dans de l'eau froide, le produit dur s'amollit.

Le produit en pâte neutre ne prend aucune consistance par l'ébullition avec de l'eau, il ne gonfle pas. Le produit sec ne gonfle, ni dans l'eau froide, ni dans l'eau bouillante. L'amyloïde en pâte n'a aucun pouvoir collant.

Liqueur cupro-sodique (Fehling). — L'amyloïde en solution sodique, ou directement en pâte, ne réduit pas cette liqueur. Toutefois, en laissant, après ébullition, la pâte en contact avec le réactif, la surface de celle-ci apparaît très légèrement rougeâtre ; il y a donc eu à sa surface une légère réduction par action de contact. Avec la solution sodique, nous n'avons pu constater aucune réduction, même pas après contact prolongé après l'ébullition.

A l'examen microscopique du produit de départ et de l'amyloïde séché et en pâte, nous avons obtenu les figures suivantes :



Interprétation. — Les propriétés de l'amyloïde neutre (voir tableau ci-avant) se distinguent de celles de la cellulose de départ :

1° par une transformation organique ;

2° par la réaction à l'iode-ioduré ;

3° par sa solubilité dans les alcalins caustiques dilués.

La transformation organique, c'est-à-dire le changement physique subi, laisse supposer une scission moléculaire ;

La coloration bleue à l'iode est également un indice d'une diminution de la molécule primitive ; en effet, l'hydrocellulose — produit d'hydrolyse — donne la même coloration bleue à l'iode. D'autre part, les amidons se comportent de même. Nous pouvons en déduire que la coloration bleue à l'iode se rapporte à des composés moléculaires plus petits que celui de la cellulose et que l'amyloïde, ainsi que l'hydrocellulose se rapprochent moléculairement de l'amidon.

La solubilité dans des solutions alcalines caustiques n'est pas spécifique de l'amyloïde ; l'hydrocellulose, et en partie l'oxycellulose, s'y dissolvent également en donnant une coloration jaune.

Pelouze (5), en chauffant de la cellulose avec de l'hydrate de potasse

(5) *C. R.*, t. 48, p. 210.

à 190° a constaté qu'elle se modifie moléculairement et que la masse traitée par l'eau et neutralisée par un acide, donne un produit soluble à froid dans les liqueurs alcalines. Le produit obtenu par Pélouze se rapproche de ceux envisagés, et cela particulièrement par sa solubilité dans les liqueurs alcalines. Cette solubilité, ainsi que la coloration bleue à l'iode, peuvent être considérés comme des indices d'une scission, ou modification moléculaire.

L'amyloïde, par sa coloration à l'iode et par sa solubilité dans les alcalins caustiques, se rapproche de l'hydrocellulose, à tel point que certains auteurs considèrent les deux produits comme identiques (6); d'autres, tel que Schwalbe (7), considèrent l'amyloïde comme un mélange d'hydrate de cellulose et d'hydrocelluloses (8).

Or, l'amyloïde se distingue nettement en deux points des hydrocelluloses :

1° l'amyloïde ne réduit pas la liqueur de Fehling, tandis que celle-ci est réduite par les hydrocelluloses;

2° la dessication augmente la *cohésion* de l'amyloïde, sa molécule se polymérise, elle devient plus résistante, ce qui n'est pas le cas pour les hydrocelluloses.

CONCLUSION. — L'amyloïde cellulosique se caractérise par sa propriété d'offrir, en général, plus de résistance, à certains réactifs, à l'état sec qu'à l'état pâteux.

Elle subit en séchant, dans une certaine mesure, une polymérisation moléculaire par l'augmentation de sa cohésion.

La formation de l'amyloïde, en partant de la cellulose, passe approximativement par les phases suivantes : déshydratation et scission moléculaire en milieu acide, hydratation en milieu aqueux, puis, par dessication, augmentation de la cohésion et polymérisation moléculaire correspondante.

La Madeleine, le 5 octobre 1930.

N° 115. — Note sur la teneur en fer soluble dans l'acide chlorhydrique des amiantes pour creusets de Gooch; par M. E. CATTELAIN.

(11.11.1930.)

La préparation de la couche filtrante destinée à garnir le fonds perforé des creusets de Gooch nécessite l'emploi d'amiante cardé anhydre (amphibole) à fibres douces, privé, par traitement à l'acide chlorhydrique concentré et chaud, de toutes les parties solubles (fer, zinc, manganèse, etc.) susceptibles de réagir sur les

(6) F. J. G. BELTZER et Jules PERSOZ, Les matières cellulosiques, *Béranger*, Paris, p. 117.
(7) *Ibid*, p. 117.
(8) L'hydrocellulose se présente sous différents degrés d'hydratation suivant l'énergie de la réaction; nous n'avons par conséquent pas une hydrocellulose, mais des hydrocelluloses.

réactifs courants utilisés en analyse. Les amiantes, même les plus blancs, livrés par le commerce à l'usage des laboratoires, contiennent toujours une quantité de fer non négligeable qui rend, dans tous les cas, le traitement à l'acide chlorhydrique absolument ndispensable.

A titre documentaire nous avons déterminé la teneur en fer d'un certain nombre d'amiantes employés couramment dans les laboratoires d'analyse. Les dosages ont été effectués en utilisant le mode opératoire suivant :

1 gr. d'amiante préalablement desséché à 100° pendant 1 heure a été épuisé à chaud avec 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré et pur, par digestion au bain-marie vers 50° (durée : 1 heure). L'amiante, recueilli sur une plaque de Buchner, a été lavé à l'eau distillée chaude jusqu'à disparition de toute trace d'acide chlorhydrique (on s'est assuré, par un nouveau traitement à l'acide chlorhydrique concentré et pur, que l'amiante ne cédait plus aucune partie soluble). Après avoir été réunie aux eaux de lavage la liqueur d'épuisement à été évaporée à siccité. Le résidu a été repris par 50 cc. d'eau distillée chaude ; la réduction du sel ferrique en sel ferreux a été obtenue, après refroidissement, par addition de zinc en grenailles et d'acide sulfurique (5 à 6 cc.). Les titrages ont été effectués par manganimétrie suivant la méthode de Margueritte-Reinhardt : addition d'une solution *n*/10 de permanganate de potassium en présence de sulfate manganeux comme régulateur d'oxydation.

Nature du produit	Pesée (en gr.)	cc. de MnO^4K n/10	Teneur en fer	
			prise d'essai (en gr.)	0/0 (en gr.)
Amiante cardé blanc pour creusets de Gooch.......	1,129	2,4	0,0134	1,187
—	1,068	2,4	0,0134	1,258
—	1,200	2,8	0,0156	1,300
—	0,985	10,8	0,0604	6,241
—	0,982	15	0,0840	8,553
—	1,123	15,6	0,0873	7,779
Amiante cardé gris........	1,043	10	0,0560	5,369
—	0,990	22,6	0,1265	12,783
Amiante blanc en mèche..	1,982	0,4	0,0022	0,113
Amiante blanc en corde ...	1,020	6,8	0,0380	3,733
Amiante blanc en poudre...	4,997	0,6	0,0033	0,067
—	1,045	4,8	0,0268	2,592
—	0,985	5,6	0,0313	3,183
—	1,038	9,6	0,0537	5,179

En résumé : la teneur en fer des amiantes cardés à fibres blanches pour creusets de Gooch actuellement livrés par le commerce est très variable (de $1^{gr},187$ à $8^{gr},553$ 0/0 dans les échantillons analysés).

En outre, tous les amiantes examinés contenaient des traces de manganèse décelables par les réactions de Hoppe-Seyler (PbO^2+NO^3H) et de Marshall-Bertrand ($NO^3Ag+S^2O^8(NH^4)^2+NO^3H$

(« Faculté de pharmacie de Paris ».
Laboratoire de Chimie analytique.)

N° 116. — Nouvelle méthode de dosage du mercure dans le cyanure mercurique; par E. CATTELAIN.

(11.11.1930.)

On sait, depuis les travaux de H. Rose (1), que le chlorure mercurique en solution aqueuse, additionné d'un excès d'acide hypophosphoreux (ou d'un de ses sels en liqueur chlorhydrique) est réduit intégralement à l'état de mercure métallique. En 1897, Vanino et Treubert (2) ont montré que cette réduction s'arrêtait au stade chlorure mercureux à condition d'opérer en présence d'eau oxygénée. Nous avons, dans un récent travail (3), déterminé les conditions les plus favorables pour effectuer le dosage des sels mercuriques (azotate, chlorure et sulfate) à l'aide de cette réaction qui est quantitative.

Par contre, si l'on fait réagir l'acide hypophosphoreux et l'eau oxygénée sur une solution chlorhydrique de cyanure mercurique, on obtient, même en présence d'un grand excès d'eau oxygénée, une réduction immédiate à l'état de mercure métallique.

La méthode à l'acide hypophosphoreux-eau oxygénée peut néanmoins être utilisée si l'on transforme préalablement, par oxydation au moyen du permanganate de potassium en liqueur ammoniacale, le cyanure en cyanate dont les produits de décomposition par l'acide chlorhydrique (NH^3 et CO^2) ne troublent pas la réaction.

Dosage.

On a utilisé une solution environ $n/10$ de cyanure mercurique contenant, pour 1000 cc., $12^{gr},60$ de sel préalablement desséché

(1) *Pogg. Ann.*, 1827, t. 9, p. 375; cf. en outre ROSE (H.) *Traité complet de Chimie analytique*, t. 1, *analyse qualitative*, p. 522, 1859 ; et t. 2, *analyse quantitative*, p. 754 ; 1862 : Masson et fils, Paris.
(2) *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 1999.
(3) *Ann. Ch. anal.* [2], 1930, t. 12, p. 257; *Journ. Pharm. et Ch.* [8], 1930, t. 11, p. 580; et *Ann. Fals. et Fraudes*, 1930, t. 23, p. 414.

à 100°. Le titre exact de cette liqueur a été vérifié en dosant le mercure à l'état de sulfure mercurique, 10 cm³ de la solution ayant fourni le chiffre théorique de 0gr,120 de sulfure mercurique correspondant à 0gr,126 de cyanure mercurique.

Dans un becherglas de 125 cc., on a mélangé :

Solution titrée de cyanure mercurique.............	10 cc.
Solution de chlorure de sodium à 10 0/0...........	10 cc.
Ammoniaque à 20 0/0 (d : 0,925)...................	2 cc.
Solution saturée de permanganate de potassium...	10 cc.

On a recouvert d'un verre de montre et maintenu au bain-marie chauffé vers 80° pendant une demi-heure. Afin de réduire l'excès de permanganate de potassium on a ajouté :

Alcool éthylique à 95-96°...........................	2 cc.

On a maintenu le chauffage dans les mêmes conditions pendant 5 minutes. La dissolution du bioxyde de manganèse a été obtenue par addition de :

Acide chlorhydrique (d : 1,19)......................	5 cc.

puis chauffage au bain-marie à la même température de 80° pendant 5 minutes.

Après complet refroidissement, la solution a été additionnée successivement de :

Eau oxygénée à 10-12 volumes......................	20 cc.
Solution d'acide phosphoreux à 50 0/0 (d : 1,274)...	2 cc.

On a obtenu un précipité immédiat de chlorure mercureux. Après un contact de 5 minutes, le précipité a été recueilli sur un creuset I G 4 à fond poreux en verre d'Iéna et lavé à l'eau distillée froide (environ 50 cm³) jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de réaction acide, puis desséché à 100° pendant une heure et pesé après refroidissement.

On a obtenu le chiffre théorique de 0gr,121 de chlorure mercureux correspondant à 0gr,126 de cyanure mercurique.

Il convient, pour obtenir une transformation complète du cyanure en cyanate, d'utiliser un grand excès de permanganate de potassium.

(Faculté de pharmacie de Paris,
Laboratoire de Chimie analytique.)

N° 117. — Une nouvelle méthode (gravimétrique) pour le dosage du formol et de l'urotropine, par Mircea V. IONESCU et Corneliu BODEA.

(29.9.1930.)

Dans des recherches antérieures l'un de nous (1) a précisé la valeur analytique de la réaction de précipitation du formol avec la méthone (diméthylédihydrorésorcine), réaction due depuis longtemps à Vorländer (2). Les mêmes recherches ont montré de même que la méthone constitue un excellent réactif non seulement pour l'identification de l'aldéhyde formique, mais aussi pour celle de l'urotropine (hexaméthylène-tétramine) seule ou mélangée avec la précédente.

Ces résultats auxquels nous avons abouti, nous ont déterminés à annonçer dès lors l'extension de nos recherches sur les solutions et les liquides de provenance naturelle ou technique, ainsi que l'étude quantitative de ces réactions. Les nouveaux résultats obtenus ont été partiellement publiés (3) et les autres font l'objet du présent travail. Les résulats exposés dans cette publication sont donnés dans les deux études suivantes.

1° Etude du dosage gravimétrique de l'aldéhyde formique.

L'objet de cette étude a préoccupé aussi Vorländer; les résultats auxquels a abouti cet auteur ont été depuis peu publiés (4).

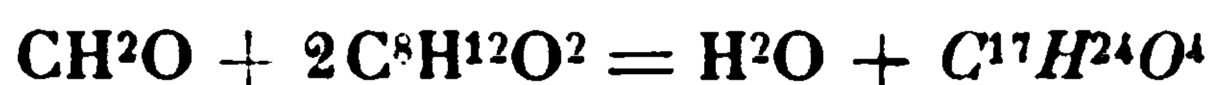
Mais comme nous croyons que les résulats obtenus par Vorländer ne sont pas les meilleurs pour la précision et la rapidité de la méthode, nous donnons, dans ce qui suit, les résultats de nos recherches terminées depuis l'année passée (5) lesquels ont été annoncés, d'après notre connaissance, avant toute publication dans cette direction (1).

La particulière vitesse et simplicité de la réaction, d'une part, l'insolubilité et la facile séparation à l'état de pureté du produit de la réaction, d'autre part, nous ont déterminé à faire l'étude quantitative de la réaction de précipitation du formol avec la méthone et de trouver ainsi les conditions pour une parfaite méthode de dosage du formol par voie gravimétrique.

Le principe de cette méthode consiste dans le fait que l'aldéhyde formique, en solution aqueuse et neutre, précipite quantitativement, même à froid, la méthylène-diméthone (la méthylène-bis-diméthy-

(1) Mircea Ionescu, *Bull. Soc. Chim. France*, 1928, t. 43, p. 677.
(2) D. Vorlander, *Liebig's Ann.*, t. 39, p. 379.
(3) M. Ionescu et C. Bodea, *Bull. Soc. Chim. France*, 1929, t. 45, p. 166, et *Bull. Agric. Roum.*, 1929, p. 5-6.
(4) D. Vorlander, Curt Jhle, et Hans Volkuolz, *Zeit. f. Annal. Chem.*, 1929, t. 77, p. 321-327.
(5) Ces résultats ont été envoyés comme note préliminaire au *Bull Agric. Roum.* depuis huit mois; mais ils n'ont pas paru jusqu'à présent

lédihydrorésorcine), quand elle est traitée avec une solution aqueuse de méthone; la réaction qui se passe dans ce cas est exprimée de la manière suivante :



$$CH^2O + 2C^8H^{12}O^2 = H^2O + C^{17}H^{24}O^4$$

Les conditions recherchées et trouvées comme les plus appropriées pour l'exécution de la réaction nous paraissent les suivantes :

« On traite la solution aqueuse, froide, neutre et diluée du formol (6) privé de toute autre aldéhyde (7), avec un excès d'une solution limpide (5-10 $^0/_{00}$) de méthone. Le contenu du balon est laissé reposer à la température du laboratoire (environ +20°C.) pendant six heures, ayant soin d'agiter de temps en temps le contenu du ballon avec une baguette; la durée totale de la réaction peut être réduite de six heures, au maximum une heure, si le contenu du ballon est chauffé à l'ébullition pendant dix minutes et ensuite laissé refroidir. Le précipité cristallin séparé ($C^{17}H^{24}O^4$) est ensuite liltré dans un creuset Gooch, après 30 minutes de repos ; on lave bien le précipité avec de l'eau distillée froide et on le sèche à 110°-115°. »

La quantité de substance ($C^{17}H^{24}O^4$) trouvée, multipliée par le facteur 0,10274, donne directement la quantité correspondante d'aldéhyde formique.

Dans ces conditions les résultats obtenus par nous sont inscrits dans le tableau I.

D'après ces résultats ont peut facilement observer, autant la précision que la sensibilité de la méthode (8).

Nous mentionnons de même que toute la technique de la méthode est très simple, très commode et expéditive.

Observations. — Les conditions indiquées ci-dessus pour l'exécution de la méthode sont ressorties d'une série d'essais spécialement faits dans ce but; elles ne sont pas toujours indifférentes pour la précision de la méthode, comme on peut facilement le constater d'après les conclusions suivantes déduites de l'expérience :

a) Pour de petites concentrations (jusqu'à 2 0/0) (9), la durée totale de la réaction ne dépend pas de la concentration : la majeure partie de la réaction, se passant dans la première demi-heure (à la température ordinaire), la concentration de la solution en formal-

(6) L'expérience a montré qu'une quantité maxima de 0gr,3 d'aldéhyde formique est permise pour que la illtration du précipité formé soit possible dans un creuset Gooch d'une capacité ordinaire.

(7) En solution aqueuse toutes les aldéhydes précipitent avec la méthone, les bis-dérivés correspondent.

(8) Comme on peut facilement constater, l'aldéhyde formique donne avec la méthone, un précipité dont la masse est environ dix fois plus grande, fait qui nous permet de déterminer facilement des quantités d'aldéhyde formique jusqu'à 0gr,005.

(9) Les déterminations se font d'habitude dans des solutions d'une concentration au moins dix fois plus petite.

TABLEAU I.

N°	Conditions de la détermination			CH^2O prise (en grammes)	Précipité formé ($C^{17}H^{24}O^4$)	CH^2O trouvée (correspondante au précipité formé)	Erreur %
	L'état de la solution	Température de la solution (10)	Durée de la réaction (11)				
1	Neutre	euvir. + 20°C	6heures	0,19090	1,8611	0,19121	— 0,16
2	—	— —	—	0,16880	1,6473	0,16924	+ 0,26
3	—	— —	—	0,11058	1,0787	0,11082	+ 0,21
4	—	— —	—	0,01010	0,0982	0,01009	— 0,11
5	—	— —	—	0,00642	0,0624	0,00641	— 0,15
				Erreur moyenne (12)..			+ 0,07

déhyde baisse brusquement après ce laps de temps et devient presque la même dans tous les cas.

b) La durée totale de la réaction (la formation et l'isolement complet du précipité) dépend de la température.

Pour la température habituelle d'environ + 20°C., cette durée atteint la limite de quatre heures; le temps de six heures prescrit par nous ci-dessus a été ainsi apprécié afin que la réaction soit complète (quantitative) même dans le cas où cette température baisserait au-dessous de +20°C. (jusqu'à + 12°C.).

Pour des températures voisines au 0° la durée totale de la réaction peut dépasser même la limite de six heures fixée par nous.

Au contraire pour des températures élevées, cette durée de la réaction diminue, ce qui fait qu'à la température d'ébullition de la solution aqueuse la durée n'atteint pas la limite de 15 minutes (13).

c) Si la chauffe à l'ébullition diminue d'une façon appréciable la durée totale de la réaction, en échange la durée de l'ébullition et les

(10) Pendant la réaction et la filtration.

(11) Ou plus précisément la durée totale après laquelle on a filtré le précipité.

(12) Les quantités de l'aldéhyde formique prises dans ces déterminations ont été mesurées volumétriquement d'une solution dont le titre a été établi par voie iodométrique.

(13) Les expériences qui ont conduit à ces conclusions sont seulement qualitatives. La principe de la méthode utilisée dans ce but consiste a contrôler si la formation du précipité a encore lieu ou non après un certain laps de temps (pour une certaine température); la pratique de la méthode consista dans la filtration fractionnée du précipité formé dans un certain temps et à une certaine température.

conditions de la filtration, dans ce dernier cas, ne sont pas indifférentes; elles doivent être réglementées, autrement la précision de la méthode disparaît. En effet les essais entrepris dans ce but montrent que le produit de la réaction (la méthylène-diaméthone) se décompose par ébuliition avec de l'eau et que cette décomposition est proportionelle à la durée de l'ébullition; les données expérimentales inscrites dans le tableau II sont concluantes.

TABLEAU II.

Conditions de l'expérience : On fait bouillir des quantités égales de méthylène-diméthone au réfrigérant à reflux avec 200 cc. d'eau deux fois distillée; on refroidi ensuite, on filtre et on sèche.

N°	Durée de l'ébullition	Substance soumise à l'ébullition	Substance trouvée après l'ébullition	Pertes (décompositions) par ébullition et filtration à froid
1	15 minutes	0gr,5292	0gr,5291	0,02 0/0
2	120 —	0gr,5137	0gr,5064	1,42 0/0

Il en résulte par conséquent que pour l'exécution de la réaction dans de bonnes conditions, il est nécessaire que l'ébullition de la solution ne dépasse pas la durée de 15 minutes; autrement la précision de la méthode disparaît, les pertes de substance dues à la décomposition étant proportionnelle à la durée de l'ébullition. Ces pertes augmentent encore de plus et deviennent appréciables dans le cas où la filtration du précipité formé à l'ébullition se fait immédiatement et qu'on n'attend pas le refroidissement de la solution d'où l'on a séparé le précipité ; les données du tableau III montrent d'une façon évidente ces conclusions de l'expérience.

TABLEAU III.

Conditions de l'expérience : On fait bouillir des quantités égales de méthylène-diméthone au réfrigérant à reflux chacune avec 200 cc. d'eau distillée pendant 120 minutes, on filtre et on sèche.

N°	Les conditions de la filtration	Substance soumise à l'ébullition	Substance trouvée après l'ébullition et filtration	Pertes (décompositions) par ébullition et filtration
1	A froid	0gr,5137	0gr,5064	1,42 0/0
2	A l'ébullition	0gr,5322	0gr,5199	2,31 0/0

Il résulte de ces données que toutes les fois que la réaction se fait à l'ébullition, la filtration du précipité formé doit être faite seulement après que la solution, d'où l'on a séparé le précipité, a été refroidie; autrement la précision de la méthode peut être diminuée.

d. En solution acide tant à la température habituelle qu'à l'ébullition, la réaction n'est pas quantitative; les données inscrites dans le tableau IV et V démontrent ces assertions (14).

TABLEAU IV.

Conditions de l'expérience : On traite des quantités égales de formol avec la méthone en petit excès en solution acétique de différentes concentrations et on détermine, après 15 heures de contact à la température ordinaire, les quantités de précipité formé.

N°	L'acidité de la solution (%)	CH^2O prise (en grammes)	Précipité formé	CH^2O trouvée (correspondant au précipité formé)	Erreur (%)
1	Environ 1-5........	0,1010	0,6190	0,0636	— 37,[illegible]
2	— 0,1-0,5....	0,1010	0,7426	0,0763	— 24,5
3	— 0,01-0,05..	0,1010	0,9440	0,0965	— 4,[illegible]

TABLEAU V.

Conditions de l'expérience : On traite des quantités égales de formol avec la méthone en petit excès en solution acétique d'environ la même concentration (1-5 0/0) et on détermine les quantités de précipité formé par contact à la température ordinaire pendant 15 heures ou par ébullition pendant une heure.

N°	Conditions de la réaction	CH^2O prise (en grammes)	Précipité formé	CH^2O trouvée (correspondant au précipité formé)	Erreur (%)
1	15 heures à + 20°C (environ).........	0,1010	0,6190	0,0636	— 37,[illegible]
2	1 heure à l'ébullition.	0,1010	0,7814	0,0803	— 2[illegible],5

(14) Du moment que la concentration acétique de la solution a été appréciée avec approximation, ces données n'expriment pas d'une manière rigoureuse la relation entre l'acidité de la solution et les erreurs de l'expérience, mais elles sont suffisantes pour mener aux conclusions ci-dessus.

Mais si l'acidité de la solution est due à un acide faible et si elle est minima, la réaction peut devenir quantitative, à condition que le réactif soit en grand excès et que la durée de la réaction soit prolongée au-dessus de celle ordinaire (au double). Ces conclusions resortent des données inscrites dans le tableau VI.

TABLEAU VI.

Conditions de l'expérience : On traite l'aldéhyde formique avec la méthone en très faible solution acétique (environ 0,01-0,05 0/0), on la laisse reposer à la température ordinaire (environ + 20°C) et on détermine ensuite le précipité formé.

N°	Durée de la réaction	Réactif employé	CH_2O prise (en grammes)	Précipité formé	CH_2O trouvée (correspondant au précipité formé)	Erreur 0/0
1	15 heures.	Petit excès	0,1010	0,9440	0,09698	— 4,00
2	10 — .	Grand excès	0,0673	0,6514	0,06690	— 0,59

Il résulte de ces données que la réaction, qui forme l'objet de cette méthode, doit être exécuté en solution neutre. Pour les cas ou la solution de l'aldéhyde formique a une acidité minérale, on doit neutraliser avec carbonate de sodium et ensuite la légère alcalinité formée sera éliminée par quelques gouttes d'acide acétique dilué; pour les cas ou la solution est alcaline ou même fortement ammoniacale, on doit neutraliser directement avec de l'acide acétique dilué. La solution légèrement acétique ainsi obtenue est ensuite traitée avec le réactif en grand excès (environ 3 fois la quantité nécessaire) et la durée de la réaction augmentée au double (environ douze heures).

e) En dehors du fait que l'acidité de la solution empêche que la précipitation de l'aldéhyde formique soit quantitative, cette acidité a encore la propriété d'augmenter, par ébullition prolongée, la décomposition du précipité formé, comme on peut facilement le voir d'après les données expérimentales, inscrites dans le tableau VII.

Il résulte de ces nouvelles données que les déterminations quantitatives du formol en solution diluée d'un acide faible ne sont précises qu'au cas où, en déhors d'un grand excès de réactif utilisé, ces déterminations se font à la température ordinaire ou à courte ébullition (dix minutes au maximum).

Tableau VII.

Conditions de l'expérience : On fait bouillir des quantités égales de méthylène-diméthone au réfrigérant à reflux avec 200 cc. d'eau pendant 120 minutes (deux heures) ; on refroidi ensuite, on filtre et on sèche.

N°	Ebulition avec de l'eau	Substance soumise à l'ébullition	Substance trouvée après l'ébullition	Pertes [illegible]
1	Distillée (neutre).......	0,5137	0,5064	1,12 0/0
2	Distillée et acidulée avec SO^4H^2.........	0,5466	0,5168	5,45 0/0

L'étude critique comparée des méthodes.

a) *La rapidité et la commodité de la méthode* : la méthode de Vorländer (1) demande pour la durée totale de la réaction le temps de 24-26 heures, dont 12 heures de chauffage à la température de 50° ; notre méthode demande, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, une durée de six heures à la température du laboratoire ou le temps d'une heure maximum, si le produit de la réaction est chauffé dix minutes à l'ébullition.

b) *La précision de la méthode* : la méthode de Vorländer donne une erreur moyenne de +0gr,76 0/0, comme on peut le voir dans les données suivantes :

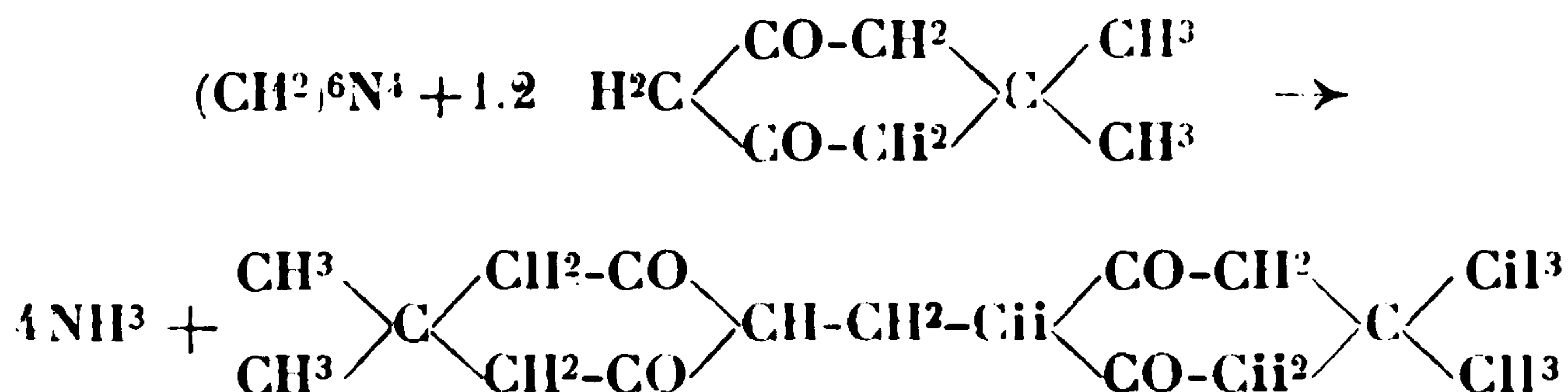
CH^2O utilisée	Méthylène-diméthone obtenue	CH^2O trouvée	Erreur
gr	gr	gr	0/0
0,036	0,3528	0,03620	+ 0,55
0,036	0,3532	0,03629	+ 0,81
0,036	0,3536	0,03633	+ 0,91
		Erreur moyenne.....	+ 0,756

Notre méthode donne une erreur moyenne de + 0gr,07 0/0, les limites d'oscillation dans notre cas étant de —0gr,15 0/0 jusqu'à +0gr,26 0/0.

Nous croyons donc que la méthode décrite par nous dans ce travail rempli mieux les conditions de commodité, de rapidité et est d'une précision parfaite ; elle dépasse naturellement aussi la méthode titrimétrique décrite par Vorländer dans le même travail (1). Cette méthode, dont les erreurs oscillent entre — 2gr,78 0/0 et + 2gr,77 0/0 dans un cas (II), et entre — 0gr,28 0/0 et — 1gr,67 0/0 dans l'autre cas (III), doit être considérée d'après notre avis comme grossière.

2° Étude du dosage gravimétrique de l'urotropine.

Comme nous l'avons déjà vu (1), l'urotropine (héxaméthylènetétramine) est décomposée en solution aqueuse par la méthone, en formant, ainsi que dans le cas de l'aldéhyde formique la même méthylène-diméthone insoluble, conformément à la réaction :



Cette réaction, qui a, comme l'a montré l'un de nous, une valeur analytique et qui constitue une nouvelle méthode pour l'identification de l'urotropine dans les solutions et les liquides de provenance naturelle ou technique (3), est quantitative dans certaines conditions, dont la précision nous a conduit de même à une nouvelle méthode de dosage (gravimétrique) de l'urotropine.

Les conditions pour le dosage de l'urotropine par cette méthode sont données dans ce qui suit :

« On traite la solution aqueuse neutre et diluée de l'urotropine (15) avec un excès d'une solution limpide 5-10 ‰ de méthone. On agite le contenu du ballon, on le chauffe à l'ébullition et on continue ensuite l'ébullition seulement pendant dix minutes. On laisse refroidir et après 30 minutes de repos à la température du laboratoire on filtre dans un creuset Gooch le précipité cristallin déposé ($C^{17}H^{24}O^{4}$) ; on lave ensuite le précipité sur le filtre avec de l'eau distillée et froide et on sèche ensuite le creuset à 110°-115° jusqu'au poids constant (1-3 heures). »

La quantité de substance trouvé ($C^{17}H^{24}O^{4}$), multipliée par le facteur 0gr.07993, donne directement la quantité d'urotropine correspondante.

Les résultats que nous avons obtenus dans les conditions ci-dessus sont inscrits dans le tableau VIII.

Ces résultats montrent d'une manière évidente autant la précision que la sensibilité de la méthode (16).

(15) L'expérience a montré, aussi dans ce cas, qu'une quantité maxima de 0gr,3 d'urotropine est permise pour que la filtration du précipité formé soit possible dans un creuset Gooch d'une capacité ordinaire.

(16) Comme on peut facilement le voir, l'urotropine donne avec la méthone un précipité dont la masse est 12, 5 fois plus grande, fait qui nous permet facilement de déterminer des quantités d'urotropine même inférieures à un centigramme (0gr,005).

TABLEAU VIII.

N°	L'état de la solution	Conditions des déterminations	Urotropine prise (en grammes)	Précipité formé	Urotropine trouvée correspondant au précipité formé	Erreur (%)
1	Neutre.	Ebullition 10 minutes, filtration à froid	0,1221	1,5240	0,12180	— 0,24
2	— .	— id. —	0,1124	1,4031	0,11210	— 0,26
3	— .	— id. —	0,1050	1,3102	0,10470	— 0,28
4	— .	— id. —	0,1006	1,2548	0,10029	— 0,28
5	— .	— id. —	0,0885	1,1050	0,08830	— 0,22
6	— .	— id. —	0,0091	0,1136	0,00908	— 0,22
			Erreur moyenne....			— 0,25

Ainsi que dans le cas du dosage de l'aldéhyde formique, la technique de l'exécution de la méthode est particulièrement simple, commode et expéditive.

Au moyen de cette méthode on peut déterminer l'aldéhyde formique et l'urotropine, quand elles sont mélangées, à condition que l'une d'elles puisse être déterminée aussi par une antre méthode (17).

La séparation de l'aldéhyde formique de l'urotropine, basée sur la différence de vitesse de réaction *à froid* de celles-ci envers la méthone (1), n'est pas parfaitement quantitative, la durée totale de réaction de la méthone avec l'aldéhyde formique, dans les conditions demandées pour un dosage quantitatif, étant un peu plus grande que le temps nécessaire pour que la réaction avec l'urotropine commence.

Observations. — Les essais que nous avons entrepris pour établir

(17) Pour cela on détermine par notre méthode la quantité A de précipité, correspondant à un certain volume de solution. On détermine ensuite par une autre méthode et pour un égal volume de solution, l'un des deux composant, du mélange; la quantité du formol ou d'urotropine, déterminée par cette voie, et divisée par le facteur correspondant (0gr,10274 ou 0gr,07993) donnera directement la quantité B de précipité correspondant à l'aldhéyde formique ou à l'urotropine. La valeur A-B résultée exprime la quantité de précipité formée dans la solution sur le compte de l'urotropine, ou de l'aldéhyde formique (c'est-à-dire sur le compte du composant non déterminé directement dans le mélange). Cette valeur multipliée par le facteur correspondent donnera la quantité de substance (CH^2O ou $(CH^2)^6N^4$) qui n'a pu être déterminée par voie directe dans la solution.

les conditions ci-dessus de cette méthode ont montré que ces conditions ne sont pas toujours indifférentes pour la précision de la méthode; les observations suivantes sont concluantes :

a) A l'ébullition la durée totale de la réaction entre l'urotropine et la méthone est indépendante de la concentration de la solution d'urotropine.

b) La durée totale de la réaction entre l'urotropine et la méthone dépend de la température. A froid (à +20°C environ) cette durée est très grande et dépasse dix heures ; à l'ébullition au contraire cette durée est très petite et dix minutes suffisent dans tous les cas pour que la réaction soit complète.

c) A froid, la formation du précipité n'est pas quantitative à cause de l'ammoniac issu de la réaction et qui solubilise partiellement la méthylène-diméthone, en donnant le sel d'ammonium soluble et stable à froid ; au contraire à l'ébullition le sel souffre une décomposition hydrolytique, en éliminant l'ammoniac et en déposant à l'état insoluble la méthylène-diméthone.

d) A l'ébullition courte (10-15 minutes), la formation du précipité est quantitative, car le sel d'ammonium de la méthylène-diméthone se décompose hydrolytiquement, avec élimination d'ammoniac, qui se dégage, et précipitation de la substance libre.

e) Ainsi que dans le cas de la détermination de la formaldéhyde, et pour les mêmes raisons, l'ébullition prolongée diminue la précision de la méthode; c'est pour cela qu'il est nécessaire que l'ébullition de la solution ne dépasse pas la durée de 15 minutes.

De même, la filtration immédiate du précipité, formé à l'ébullition, n'est pas recommandable, ainsi que dans le cas de la détermination de l'aldéhyde formique: dans ces conditions les petites quantités de précipité, décomposées à cause de l'ébullition (18) et, qui se refont partiellement par le refroidissement, provoquent des petites pertes inévitables. Pour ce motif, il est nécessaire que la filtration du précipité formé se fasse après que la solution est complètement refroidie.

f) La détermination sur de grandes quantités d'urotropine (au-dessus de $0^{gr},5$) a pour cause la diminution de la précision de la méthode, la durée permise d'ébullition (de 15 miuutes) n'étant pas suffisante pour l'élimination complète de la solution de l'ammoniaque formé dans la réaction.

g) En solution acide la réaction n'est quantitative que si l'acidité de cette solution est due à un acide faible (à l'acide acétique), si

(18) Nous considérons, comme on va le voir sous peu, que ces différences quantitatives entre la filtration du précipité à l'ébullition et à froid sont dues, non à la solubilité à l'ébullition de la méthylène-diaméthone, comme prétend Vorländer et ses collaborateurs (voir la note 4), mais à sa décomposition. Cette décomposition est hydrolytique et donne naissanee à la méthone et à l'aldéhyde formique qui partiellement s'élimine. D'ailleurs les données comparatives du tableau II et III justifient ces conclusions qui sont en accord avec une une série de faits antérieurs établis par l'un de nous et sur lesquels nous reviendrons sous peu (voir les réactions de substitution des bis-dérivés du type de la méthylène-diméthone, que j'ai publiées ces dernières années).

elle est minima, et si le réactif se trouve en grand excès. Ces conclusions ressortent d'une manière évidente des données inscrites dans le tableau IX et X.

TABLEAU IX.

Conditions de l'expérience : On traite la solution acide de l'urotropine avec la diméthone en petit excès et on filtre, après ébullition et refroidissement, les quantités du précipité formé.

Nº	Acidité de la solution (19)	Durée de l'ébullition	Urotropine prise (en grammes)	Précipité formé	Urotropine trouvée correspondant au précipité formé	Erreur %
1	Très sulfurique	60 minutes	0,1020	0,9478	0,07570	— 25,80
2	Très chlorhydrique...	10 —	0,1227	1,4267	0,11405	— 7,10
3	Faible sulfurique.....	10 —	0,0868	1,0322	0,08248	— 4,98
4	Faible chlorhydrique.	10 —	0,1072	1,2785	0,10220	— 4,67

TABLEAU X.

Conditions de l'expérience : On traite l'urotropine avec la méthone en solution acétique, on fait bouillir 10 minutes, on refroidi et on filtre le précipité formé.

Nº	Acidité de la solution	L'excès du réactif	Urotropine prise (en grammes)	Précipité formé	Urotropine trouvée correspondant au précipité formé	Erreur %
1	Forte acétique	Petit	0,1124	1,3931	0,11135	— 0,98
2	Faible acétique ...	—	0,1247	1,5506	0,12390	— 0,64
3	Faible acétique ...	Grand environ 3 mol.	0,1059	1,3177	0,10530	— 0,56

(19) Parce que l'acidité de la solution a été appréciée avec approximation, ces données n'expriment d'une manière absolue la relation entre l'acidité de la solution et les erreurs de l'expérience, mais en échange elles sont suffisantes pour montrer la nature du phénomène.

Comme nous l'avons vu dans le cas de la détermination de l'aldéhyde formique, l'acidité de la solution augmente de même la décomposition du précipité qui a lieu à l'ébullition; mais si l'ébullition n'est pas prolongée au-dessus de 10-15 minutes, la précision de la méthode ne souffre pas d'une manière sensible (20).

(Station chimique agronomique, Cluj, Roumanie.)

N° 118. — Procédé de filtration par le vide des précipités asphaltiques permettant des dosages rapides; par MM. Paul WOOG et Jean GIVAUDON.

(8.11.1930.)

On sait que le dosage dans les huiles des substances dites asphaltiques (matières précipitées par l'essence de pétrole légère) est une opération assez longue présentant certaines difficultés, surtout quand les filtrations doivent être effectuées dans la saison chaude et que l'on utilise de l'éther de pétrole à bas point d'ébullition. Il se produit alors sur le filtre une évaporation rapide du liquide précipitant et il s'ensuit des grimpages de matière, puis finalement des pertes.

L'un de nous a indiqué (1) que les filtrations pouvaient se faire rapidement et sans pertes en employant des creusets poreux d'alundum placés sur une monture spéciale. Mais ce dispositif a l'inconvénient de ne pas se prêter à la dissolution ultérieure par le benzène bouillant de la matière recueillie dans le creuset, en vue de la détermination des asphaltes insolubles dans ce carbure.

Nous avons mis au point un procédé qui permet d'effectuer les filtrations d'asphaltes, rapidement, sans pertes, et avec lequel la reprise du précipité par le benzène se fait sans aucune difficulté.

Nous avons d'abord essayé, sans succès, différentes substances filtrantes : creusets en verre fritté, creusets de Gooch garnis d'un disque de papier-filtre, puis d'une pâte de cellulose, de mélanges à différentes teneurs de pâte de cellulose et de silice d'infusoires avec du plâtre gaché, etc... Dans tous ces essais la filtration s'est montrée imparfaite, soit que l'asphalte n'ait pas été arrêtée par la couche filtrante, soit que la substance filtrante ait laissé, par suite d'un retrait ou d'un défaut d'adhérence, fuir du liquide le long des parois du creuset, liquide échappant ainsi à la filtration et entraînant une perte d'asphalte.

En formant une couche filtrante avec de la poudre de talc (sans agglomérant) nous avons séparé l'asphalte en totalité; mais, par suite des propriétés adsorbantes du talc, une certaine quantité de la matière colorante des huiles se trouve retenue en même temps que

(20) Comparez l'expérience 2 du tableau VI avec les expériences 2 et 3 du tableau X; les erreurs de l'expérience sont de même ordre de grandeur.

(1) P. WOOG, Contribution à l'Etude du Graissage, p. 168.